



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *L'université Toulouse III – Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Chimie moléculaire*

Présentée et soutenue par David GAU

Le : 31 Mars 2011

Titre : *Synthèse et réactivité des sila-ylures
de phosphonium*

JURY

D. de Caro	<i>Professeur à l'université de Toulouse</i>	<i>Président</i>
M. A. Brook	<i>Professeur à l'université de Hamilton</i>	<i>Rapporteur</i>
V. Gandon	<i>Professeur à l'université d'Orsay</i>	<i>Rapporteur</i>
J. M. Sotiropoulos	<i>Chargé de recherche C.N.R.S. à Pau</i>	
A. Baceiredo	<i>Directeur de recherche C.N.R.S. à Toulouse</i>	
T. Kato	<i>Chargé de recherche C.N.R.S. à Toulouse</i>	

Ecole doctorale : *Ecole Doctorale Science de la matière*

Unité de recherche : *Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée*

Directeur(s) de Thèse : *Antoine Baceiredo
Tsuyoshi Kato*

A mon frère,

« Il faut compenser l'absence par le souvenir. La mémoire est le miroir où nous regardons les absents. »

Joseph Joubert, « Pensée, jugements et notations »

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les professeurs A.G. Brook, J.M. Sotiropoulos, V. Gandon et D. de Caro d'avoir accepté de juger mon travail et de participer à mon jury de thèse.

Je vous remercie également Antoine Baceiredo pour m'avoir permis de faire cette thèse au sein de votre laboratoire et de votre équipe et ce malgré les impératifs liés à mon emploi de Sapeur-Pompier. Votre disponibilité ainsi que votre accessibilité m'ont permis d'évoluer au sein de l'équipe ainsi que dans mes recherches de la façon la plus sereine possible. Je ne serai jamais vous rendre la confiance que vous avez eu à mon égard et je ne peux que tout simplement vous dire merci.

Je voudrais bien sur te remercier toi aussi Tsuyoshi sans qui ce travail n'aurait pas pu aboutir, tu as été mon mentor durant ces quatre années (Master + thèse). Sache qu'il y a peu de personnes pour lesquelles j'ai une réelle admiration, tu en fais parti. Ta sincérité, ton franc parlé, tes compétences, ta vision des choses sont tant de qualités professionnelles et humaines que j'ai pu apprécier. Malgré les « c'est nul » et autres compliments ..., j'ai réellement apprécié de travailler à tes côtés, j'ai pu grandir dans ce domaine de l'hétérochimie en buvant jusqu'à la lie ton savoir, en copiant tes techniques de manipulation, en volant chacun de tes mots prononcés, tu m'a transmis ce regard nouveau que l'on peut avoir de la chimie fondamentale, à force de te côtoyer ce n'était plus de la recherche que je faisais mais de l'art. Cet art dans lequel on cherche à exceller à obtenir la beauté inaccessible, à apporter sa touche novatrice. Je n'étais plus à la fin de ma thèse un chimiste mais un artiste qui sculpte la matière et qui crée des œuvres qui jusqu'à aujourd'hui étaient inaccessibles. J'ai vécu dans un univers fascinant que seuls les initiés peuvent comprendre. Pour tout cela je ne te remercierai pas assez de m'avoir fait rêver, et voyager dans ce monde de l'infiniment petit. Mille fois merci.

Eddy, bien que je devrais ne pas te remercier pour toute les volées que nous a mis au Kart, je le fais qu'en même pour tes conseils et ta disponibilité dont tu as fait preuve tout ce temps.

Je voudrais aussi te remercier Nathalie pour le temps que tu as consacré à nos structures ainsi que ton apport sur les techniques de cristallisation et ta patience.

Maryse j'ai beaucoup apprécié la rigueur que tu mets dans ton travail et ta gentillesse.

Olivier, je ne pouvais pas t'oublier avec tes tonnes de mails, qui je dois le dire nous ont bien fait rire. Mais ta bonne humeur et ta disponibilité au quotidien ont fortement contribué à la réussite de ce travail car j'ai grâce à toi rarement manqué de matériel, toi le passe partout des bouchons rodage 2. Merci pour tout.

Ricardo, je te remercie pour ton aide qu'elle soit expérimentale ou théorique mais également pour nos longues discussions dans un anglais parfait qui cela dit en passant mon quand même fait progressé.

Je remercie aussi tous les membres de l'équipe Nicolas D. (la torche), Yohan (jeune padawan du sila-ylure), Juan (germylène-man), Thibault (la gazette sportive), Nicolas T. (le marseillais), mais également les belles du labo, Flori (l'Arsène Lupin de la verrerie), Sophie (la douce), Juliette (la méticuleuse), Hélène (la discrète) et tous les derniers arrivés (Jordi, Javier,) pour les bons moments passés ensemble. Je regrette d'ailleurs que cela se termine car j'ai vraiment apprécié de travailler avec vous tous.

Un remerciement tout particulier à mes enfants que j'ai abandonné durant cette thèse et qui je l'espère ne m'en voudront pas trop. Ils ont souvent été le moteur de ma persévérance mais j'avoue qu'avec leur « papa vivement que tu finisses » m'ont de temps en temps mis le doute sur l'achèvement de ce travail.

Enfin, la dernière personne que je remercierai et bien sûr toi ma femme pour qui il a été difficile de comprendre mes motivations pour cette science et qu'il a été impossible de te les faire partager bien que tu enseignes aussi l'histoire de l'art mais je comprends que les œuvres que l'on crée dans nos laboratoires ne soient pas accessibles aux littéraires. Cependant tu as su faire preuve d'une patience monstrueuse et malgré tout tu m'as soutenu durant ces trois années. Pour nous, encore une étape de franchie pour laquelle tu m'a encore donné la preuve de ton amour. Je t'aime.

Résumé

L'objectif principal de cette thèse est l'étude d'espèces siliciées hautement réactives stabilisées par coordination d'un ligand phosphine.

Dans un premier chapitre, une étude bibliographique permet de faire le point sur les différents modes de stabilisation des silylènes ainsi que sur leurs propriétés chimiques.

Le deuxième chapitre concerne la synthèse d'un sila-ylure de phosphonium dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons-X. Cette structure est très différente de celles des analogues carbonés, les réactifs de Wittig. En particulier, le centre silicié est fortement pyramidalisé traduisant une absence de délocalisation de la paire libre du silicium contrairement aux ylures de carbone dont la liaison P-C présente un certain caractère π .

Le troisième chapitre traite de la réactivité des sila-ylures de phosphonium. Avec un aldéhyde, ils réagissent de façon similaire aux analogues carbonés et la première réaction de type sila-Wittig (formation d'un silène et d'un oxyde de phosphine) a été mise en évidence. Des études mécanistiques (théoriques et spectroscopiques) montrent que le mécanisme de cette réaction est différent de celui de la réaction de Wittig classique. En particulier, la première étape procède via une cyclo-addition [2+1] concertée, sur le centre silicié, démontrant que les sila-ylures de phosphonium se comportent comme des silylénoides nucléophiles. Ainsi, des silirènes hypervalents ont été obtenus par réaction avec des acétyléniques via une cyclo-addition [2+1] impliquant le centre silicié. Ces silirènes à température ambiante se réarrangent de façon diastéréosélective pour conduire à des phosphines *P*-chirales originales.

La synthèse d'un disilyne ($\text{Si}\equiv\text{Si}$) stabilisé par des ligands phosphines est décrite dans le quatrième chapitre. Ce dérivé réagit à température ambiante avec quatre équivalents de CO_2 conduisant à la formation de CO et d'un disilicate original.

Dans le dernier chapitre, l'introduction d'un carbène en α de la fonction sila-ylure nous a permis d'isoler un dérivé à triple liaison $\text{Si}\equiv\text{C}$, un silyne, stabilisé par un ligand phosphine. Il s'agit là du premier exemple d'alcyne hybride organique(C)-inorganique(Si). L'étude de sa réactivité montre que le centre carboné de la triple liaison $\text{Si}\equiv\text{C}$ se comporte comme un carbène singulet.

Mots-clés : Silylène / sila-ylure / disilyne / silyne

Sommaire

Avant Propos	19
Introduction générale	25

CHAPITRE 1 :	
INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	29

A- INTRODUCTION	31
I Silylènes : généralités	31
<i>I-1 Structure électronique</i>	31
<i>I-2 Effets électroniques</i>	32
<i>I-3 Effets stériques</i>	32
II Silylènes : synthèse et réactivité	34
<i>II-1 Synthèse</i>	34
<i>II-2 Caractérisation</i>	34
<i>II-3 Réactivité</i>	36
III Silylènes stables	36
<i>III-1 Les NHSi</i>	36
III-1.1 Synthèse	38
III-1.2 Caractérisation spectroscopique par RMN ^{29}Si	39
III-1.3 Réactivité	39
<i>a) Réaction d'insertion dans les liaisons M-X</i>	39
<i>b) Nucléophilie/basicité des NHSi</i>	42
<i>c) Réaction de cyclo-addition</i>	43
<i>c.1 Cyclo-addition [4+1]</i>	43
<i>c.2 Cyclo-addition [2+1]</i>	43
<i>III-2 Modèle développé par M. Driess</i>	44
III-2.1 Synthèse	44
III-2.2 Réactivité	45
<i>a) Réactivité en tant que dipôle 1,4</i>	45
<i>b) Réactivité en tant que silylène</i>	47
<i>c) Réaction avec les métaux de transition</i>	48
<i>III-3 Silylène de Kira</i>	50
III-3.1 Réactivité	51

a) Réaction de cyclo-addition [2+1]	51
a.1 Cyclo-addition avec les alcènes et les aryles	51
a.2 Cyclo-addition avec les cétones	52
b) Réaction d'oxydation	53
b.1 Les sila-imines	53
b.2 Les sila-chalcogénones	55
IV Complexes silylène-base de Lewis	56
IV-1 Silylène stabilisé par un seul ligand de type L	57
IV-2 Réactivité des complexes	58
V Conclusion	60
Références Bibliographiques	61

CHAPITRE 2 : SYNTHESE DE SILA-YLURES	69
-------------------------------------------------------	-----------

A- INTRODUCTION	71
I Silylène stabilisé par un ligand de type phosphine	71
B- RESULTATS ET DISCUSSION	74
I Stratégie de synthèse	74
II Synthèse des précurseurs	74
II-1 Synthèse des phosphino-N-silyl-énamines	74
III Synthèse du sila-ylure	77
III-1 Synthèse du sila-ylure 5	77
III-2 Synthèse du sila-ylure 6	79
IV Modifications structurales des sila-ylures	81
IV-1 Réduction de phosphino-N-silyl-énamines présentant un groupement alkyl- ou aryl-phosphine	81
IV-2 Réduction de dérivés trichlorosilanes : synthèse des sila-ylures de phosphore avec une fonction Si(II)-Cl	84
V Isomérisation par inversion autour du centre silicié pyramidal	87
VI Conclusion	89
Références bibliographiques	91
Partie expérimentale	

CHAPITRE 3 :	
REACTIVITE DU SILA-YLURE	131

A- INTRODUCTION	133
B- RESULTATS ET DISCUSSION	134
I Réactivité avec l'eau	134
II Réactivité avec le mésitaldéhyde	135
<i>II-1 Etude mécanistique de la réaction de sila-Wittig</i>	136
II-1.1 Etude expérimentale	136
II-1.2 Etude théorique	138
<i>II-2 Réactions du sila-oxirane penta-coordiné</i>	140
II-2.1 Réaction du sila-ylure 6 avec la trifluoro-acétophénone	140
II-2.2 Réaction du sila-oxirane 19 avec un agent alkylant	142
III Réactivité avec les alcynes	143
<i>III-1 Réaction avec le phénylacétylène</i>	143
<i>III-2 Réactivité vis-à-vis du diphenylacétylène et du diéthylacétylène</i>	144
<i>III-3 Etude mécanistique</i>	145
<i>III-4 Evaluation de la nucléophilie des phosphines P-chirales tricycliques</i>	148
IV Conclusion	149
<i>Références bibliographiques</i>	151
<i>Partie expérimentale</i>	155

CHAPITRE 4 :	
SYNTHESE D'UN DISILYNE STABILISE PAR	185
DES LIGANDS PHOSPHINE	

A- INTRODUCTION	187
I Disilyne	187
II Réactivité des disilynes	188
<i>II-1 Réaction d'addition-1,2 sur les liaisons π</i>	188

<i>II-2 Réactivité particulière des disilynes vis-à-vis des alcènes et des alcynes</i>	189
<i>II-3 Formation de complexes avec des bases de Lewis</i>	190
III Bis-adduits de disilyne avec deux bases de Lewis	191
B- RESULTATS ET DISCUSSION	194
I Synthèse et caractérisation	194
II Calculs théoriques	195
III Réactivité avec le CO ₂	196
IV Etudes mécanistiques (caractérisation du CO formé)	197
<i>IV-1 Mécanisme proposé</i>	198
V Réduction du CO ₂ par les sila-ylures de phosphonium	199
VI Conclusion	201
<i>Références bibliographiques</i>	203
<i>Partie expérimentale</i>	207
 CHAPITRE 5 :	
SYNTHESE ET REACTIVITE DU PREMIER	219
COMPLEXE DE SILYNE	
 A- INTRODUCTION	221
I L'isomérisation	221
II La dimérisation	223
III Stratégie de stabilisation	224
IV Stratégie de formation	224
B- RESULTATS ET DISCUSSION	226
I Stratégie de synthèse	226
II Synthèse des précurseurs	226
III Synthèse du complexe de silyne	227
<i>III-1 Synthèse et caractérisation</i>	227
<i>III-2 Calculs théoriques</i>	229
IV Réactivité	231
<i>IV-1 Réaction de réarrangement</i>	231
<i>IV-2 Réaction avec l'isonitrile</i>	232

V Conclusion	233
<i>Références bibliographiques</i>	235
<i>Partie expérimentale</i>	239
Conclusion générale	251
Annexes	255

Avant-propos

Abréviations

RMN : Résonnance Magnétique Nucléaire

UV : Ultra-Violet

IR : Infrarouge

RPE : Résonnance Paramagnétique Electronique

RX : Rayons-X

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

TA : Température Ambiante

HO : Orbitale Moléculaire la plus Haute Occupée

BV : Orbitale Moléculaire la plus Basse Vacante

CDCl₃ : Chloroforme deutéré

C₆D₆ : Benzène deutéré

Et₂O : Ether diéthylique

THF : Tétrahydrofurane

R : Groupement général

TEMPO : 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyde

COD : CycloOctaDiène

Cp* : pentaméthylcyclopentadiène

Me : Méthyle

Et : Ethyle

Xyl: Xylène

i-Pr : isopropyl

t-Bu : *tert*-butyle

Np : Néopentyle

Ph : Phényle

Ar : Aryle

Mes : Mésityle

Dipp : 2,6-diisopropylphényle

Tbt' : 2,6-bis[bis(triméthylsilyl)méthyl]benzène

Tbt : 2,4,6-tris(bis(triméthylsilyl)méthyl)benzène

m-Tbt : 2,6-bis(bis(silyl)méthyl)benzène

Tip : 2,4,6-triisopropylbenzène

TfO : Trifluorométhane sulfonate

NHC: Carbène N-hétérocyclique

NHSi : Silylène N-hétérocyclique

Rdt : rendement

Conditions générales de manipulation

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'Argon en utilisant les techniques standard de Schlenk. Tous les solvants utilisés sont séchés et fraîchement distillés selon les méthodes appropriées :

- Le pentane et l'acétonitrile sur CaH_2
- Le tétrahydrofurane, l'éther diéthylique et le toluène sur sodium.
- Le dichlorométhane sur P_2O_5

Appareillage

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P et ^{29}Si : Bruker Avance 300, 400 et 500 MHz.

Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles et exprimés en ppm. Les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Les références sont :

- Le Me_4Si pour le ^1H , ^{13}C et ^{29}Si
- L'acide phosphorique H_3PO_4 pour le ^{31}P (solution à 85%)
- L'acide trifluoroacétique pour le ^{19}F

Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux :

s : singulet

d : doublet

t : triplet

dd : doublet dédoublé

sept : septuplet

sept-d : septuplet dédoublé

m : multiplet

Ar : aromatique

J_{AB} : constante de couplage entre A et B

Point du fusion

Appareil Digital Electrothermal

Rayon X

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Nathalie Saffon-Merceron sur le diffractomètre Bruker-AXS APEX II. L'affinement a été réalisé par les programmes SHELXS-97¹ et SHELXS-97²

Infrarouge

Appareil Varian 640-IR

Etudes théoriques

Les études théoriques ont été effectuées par Abel De Cózar et Fernando P. Cossío (docteur à la faculté de chimie de San Sebastian-Donostia en Espagne avec le logiciel GAUSSIAN 09³. Les différentes structures ont été optimisées à l'aide de la théorie de la méthode/base bHandH⁴ / 6-31G*⁵.

¹ SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467-473.

² SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrick, University of Göttingen **1997**.

² SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrick, University of Göttingen **1997**.

³ Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

⁴ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372.

⁵ W. J. Hehre, L. Radom, P. R. Schleyer, J. A. Pople *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, NY, **1986**; pp 65-88.

Introduction générale

Le silicium est le second élément le plus répandu sur terre principalement sous forme d'oxyde de silicium. C'est pour cela qu'on le retrouve comme élément essentiel dans de nombreuses applications quotidiennes comme par exemple sous forme de matériaux polymère (silicone) ou sous forme élémentaire (semi-conducteurs). De nombreuses recherches en chimie du silicium ont mis en évidence de grandes différences avec son homologue inférieur qu'est le carbone. En effet, bien que faisant partie du même groupe, ces deux éléments sont très différents. Le carbone qui est un élément non-métallique ne forme jamais plus de quatre liaisons mais peut facilement s'hybrider et ainsi intervenir dans des doubles (sp^2) et triples (sp) liaisons pour donner des espèces de basse coordinance. En revanche, le silicium est un métalloïde qui peut aisément former des espèces hyper-coordinées mais très difficilement des espèces de basse coordinance telles que les silylènes (R_2Si), les silènes ($Si=C$) ou disilènes ($Si=Si$) et les silynes ($Si\equiv C$) ou disilynes ($Si\equiv Si$).

Les travaux exposés dans ce manuscrit sont consacrés à la synthèse et à la stabilisation de molécules siliciées de basse coordinance, par l'utilisation d'une base de Lewis telle qu'une phosphine.

Chapitre 1

Introduction bibliographique

A-INTRODUCTION

I Silylènes : généralités

I-1) Structure électronique

Les silylènes sont des espèces neutres divalentes du silicium qui possèdent six électrons de valence. Ces espèces peuvent exister sous deux états différents soit dans l'état singulet avec les deux électrons non liants dans l'orbitale n_σ , soit dans l'état triplet avec un électron dans l'orbitale n_σ et un dans l'orbitale p_π (schéma 1).

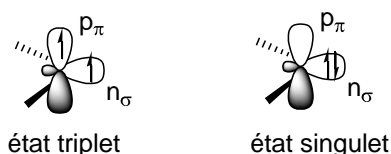


Schéma 1 : Etats fondamentaux des silylènes

Contrairement aux carbènes que l'on peut trouver soit à l'état singulet ou triplet, les silylènes et les homologues supérieurs se trouvent principalement à l'état singulet. Cette tendance à la formation quasi unique de l'état singulet est montrée par la comparaison des dihydro-métallylènes (tableau 1).¹ En effet, seul le carbène est dans un état fondamental triplet alors que tous les autres métallylènes sont à l'état fondamental singulet avec un écart énergétique croissant du silylène au plumbylène.

	H ₂ C	H ₂ Si	H ₂ Ge	H ₂ Sn	H ₂ Pb
ΔE_{S-T} (kcal/mol)	-14	16.7	21.8	24.8	34.8
Etat fondamental	T	S	S	S	S

Tableau 1 : Ecart énergétique singulet-triplet (CI)

I-2) Effets électroniques

Des études théoriques, menées par Apeloig, sur l'effet des substituants sur l'état fondamental du silylène² montrent que les substituants électronégatifs vont stabiliser l'état singulet alors que des substituants électropositifs stabiliseront un état triplet. Le calcul de l'écart énergétique singlet-triplet (ΔE_{S-T}) pour des séries de silylènes portant des substituants allant des éléments les plus électronégatifs³ aux plus électropositifs^{4,5} confirme cette influence avec une diminution des écarts énergétiques allant du fluor au lithium (tableau 2).

X_2Si	$^a\Delta E_{S-T}$	R_2Si	ΔE_{S-T}
F	73,5	Me	22,9 ^b
Cl	53	SiMe ₃	3,2 ^c
Br	47,7	Li	-10,3 ^b
I	38,9		

Tableau 2: Influence des substituants sur les états fondamentaux

(ΔE_{S-T} en kcal.mol⁻¹, ^a CCSD(T)/EC, ^b HF/6-31G*, ^c BLYP/DZVP-ECP)

I-3) Effets stériques

Dans une géométrie linéaire, les deux orbitales non-liantes sont dégénérées et de symétrie p (schéma 2). Un silylène hybridé sp avec une géométrie linéaire devrait donc favoriser l'état triplet. La présence de groupements volumineux impose aux silylènes une géométrie proche de la linéarité et diminue ainsi l'écart énergétique ΔE_{S-T} pour favoriser la formation de l'état triplet.

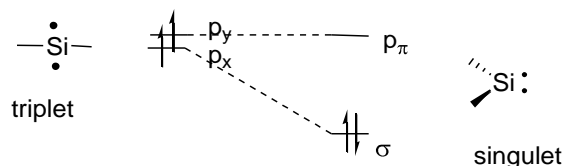


Schéma 2 : Dégénérescence des orbitales d'un état singulet à un état triplet (modèle parfait)

Gordon montre, par des calculs théoriques, que dans le silylène H₂Si un angle H-Si-H supérieur à 130° conduit préférentiellement à l'état triplet.^{6,7} De plus l'introduction de

groupements non seulement volumineux mais aussi électropositifs tels que des trialkylsilyles⁸ favorise encore plus l'état triplet du silylène (tableau 3).⁹

R	^t Bu ₃ Si	(ⁱ Pr)(^t Bu ₂) ₂ Si	ⁱ Pr ₃ Si	Sila adamantyl ^a	Me ₂ ^t BuSi	Me ₃ Si
α_{R-Si-R}° (singulet/triplet)	130,5/155,9	117,5/148,2	119,1/137,2	116,3/129,4	106,4/130,1	100,6/129,1
ΔE_{S-T} (kcal.mol ⁻¹)	-7,1	-2,4	-1,7	-0,9	1,5	3,2

Tableau 3: Influence des angles R-Si-R sur les états fondamentaux (BLYP/DZVP-ECP)

Dans cette optique, Gaspar a envisagé la préparation d'un silylène triplet par photolyse d'un dihalogénosilane portant des substituants siliciés très encombrés (SitBu₃ et SiiPr₃, schéma 3).¹⁰ Cette réaction conduit à l'insertion intramoléculaire du silylène dans une liaison C-H d'un groupement tert-butyle, ce qui suggère la formation d'un silylène triplet, car cette insertion avec un silylène singulet nécessiterait une activation thermique plus élevée.^{11,12} Cependant aucun signal en RPE correspondant au silylène triplet n'a été observé.

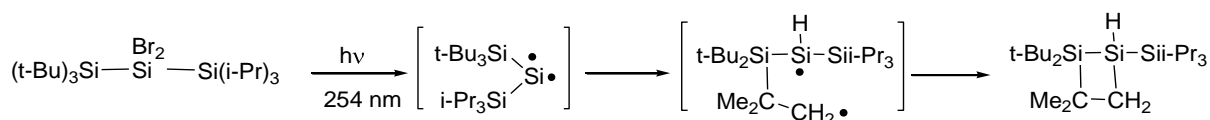


Schéma 3 : Synthèse et réactivité d'un silylène triplet

Sekiguchi apporte pour la première fois en 2003 la preuve irréfutable de l'existence d'un intermédiaire silylénique à l'état triplet détecté par RPE (schéma 4).¹³ Ce silylène présente des substituants siliciés plus encombrés (Si^tBu₃) que ceux utilisés par Gaspar.

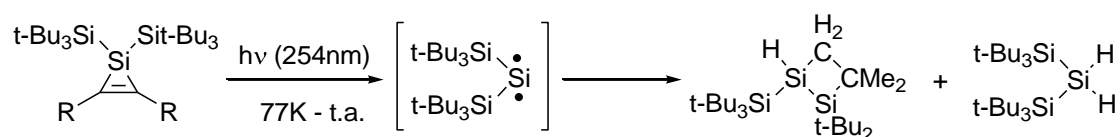


Schéma 4 : Synthèse et réactivité d'un silylène triplet

II Silylènes : synthèse et réactivité

II-1) Synthèse

Les méthodes les plus communes pour générer des silylènes sont des réactions de thermolyse ou de photolyse de produits siliciés (polysilanes cycliques, silanes cycliques tendus). Les silylènes sont également synthétisés par réduction de silanes dihalogénés en utilisant des métaux alcalins ou alcalino-terreux (tableau 4).

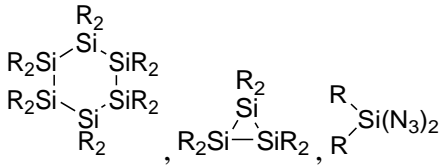
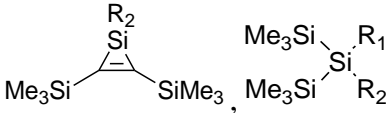
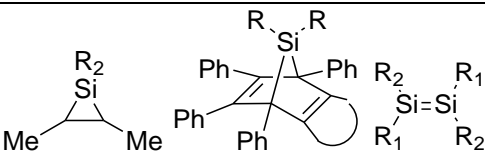
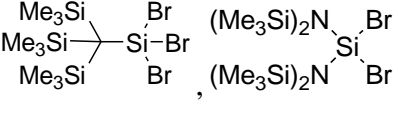
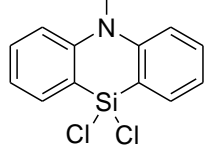
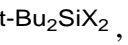
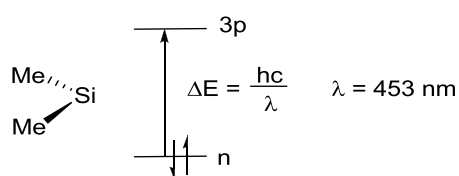
Précurseurs	Conditions	Ref.
	photolyse	14,15,16,17,18
		
	thermolyse	19,20,21
 	réduction	22,23,24,25
		

Tableau 4 : Synthèse de silylènes par thermolyse, photolyse ou réduction

II-2) Caractérisation

En 1979, Michl et West ont réussi à détecter spectroscopiquement des silylènes dans une matrice d'argon par UV.¹⁴ Les silylènes montrent une absorption en UV vers 450-500 nm, correspondant à la transition électronique d'un électron de l'orbitale n vers l'orbitale 3p (schéma 5).

Schéma 5 : Transition électronique de Me_2Si :

L'absorption est fortement influencée par les effets électroniques et stériques des substituants. En effet, des substituants π -donneurs^{26,27} ou σ -accepteurs^{28,29,30} vont augmenter l'écart HO-BV et conduire ainsi à un effet hypsochrome. Dans le cas de substituants σ -donneurs,^{31,32,33} c'est l'effet inverse qui est observé avec une réduction du $\Delta E_{\text{HO-BV}}$ et donc une longueur d'onde qui est augmentée (tableau 5).

Substituant π -donneur	λ_{max} (nm)	Substituant σ -accepteur	λ_{max} (nm)	Substituant σ -donneur	λ_{max} (nm)
$\text{Mes}(\text{Me})\text{Si}^{26}$	496	H_2Si^{28}	487	$\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}^{31}$	490
$\text{Mes}(\text{Cl})\text{Si}^{26}$	487	$\text{Cl}_2\text{Si}^{29}$	317	$\text{Me}_3\text{Ge}(\text{Ph})\text{Si}^{32}$	625
$\text{Mes}(\text{MeO})\text{Si}^{27}$	425	F_2Si^{30}	221	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{Si}^{32,33}$	660
$\text{Mes}(\text{Me}_2\text{N})\text{Si}^{26}$	405				

Tableau 5 : Influence électronique des substituants sur l'absorption UV

Les effets stériques quant à eux provoquent un déplacement bathochrome. En effet, nous avons vu au paragraphe précédent que plus l'angle R-Si-R est grand et plus l'écart HO-BV est faible, ce qui tend alors à réduire l'énergie d'absorption (tableau 6).

Substituants linéaires	λ_{max} (nm)	Substituants cycliques	λ_{max} (nm)
$\text{Me}_2\text{Si}^{34}$	453	$\text{Cyclo}-(\text{CH}_2)_4\text{Si}^{26}$	436
Et_2Si	469	$\text{Cyclo}-(\text{CH}_2)_5\text{Si}^{26}$	449
$^t\text{Bu}_2\text{Si}^{35}$	480		

Tableau 6 : Effets stériques des substituants sur l'absorption UV

II-3) Réactivité

Les silylènes montrent une réactivité typique pour des espèces divalentes comme leurs homologues carbonés (carbènes) et réagissent par des réactions d'insertion dans des liaisons σ ³⁶ et par des réactions de cyclo-addition stéréospécifiques³⁷ sur des liaisons π ^{38,39} (schéma 6).

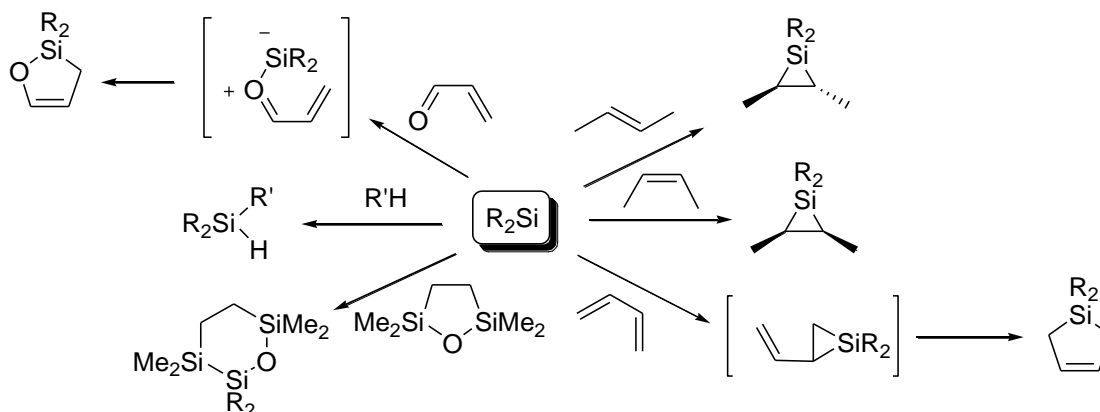


Schéma 6 : Réactions d'insertion dans des liaisons σ et de cyclo-addition sur des liaisons π

III Silylènes stables

Les silylènes ont longtemps été considérés comme des intermédiaires réactionnels à courte durée de vie. Depuis la première découverte d'un silylène stable et isolable par West et al., d'autres types de silylènes stables ont été préparés. Dans cette section, nous allons voir en détails les propriétés chimiques de ces espèces.

III-1) Les NHSi

Ce n'est qu'en 1994 que le premier silylène di-coordiné stable⁴⁰ à température ambiante a été synthétisé. Ce silylène est l'homologue supérieur du carbène *N*-hétérocyclique (NHC) synthétisé par Arduengo⁴¹ (schéma 7).

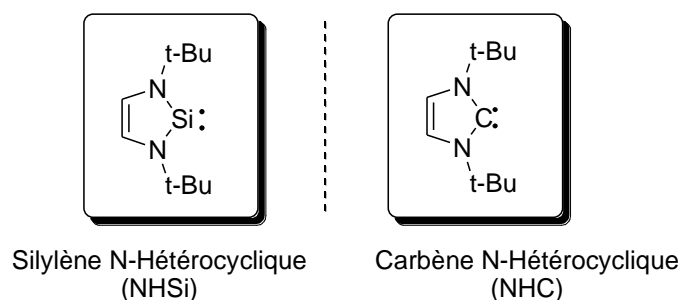
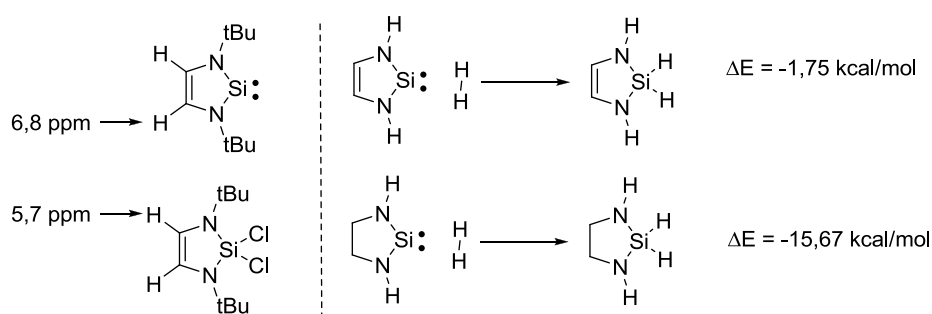
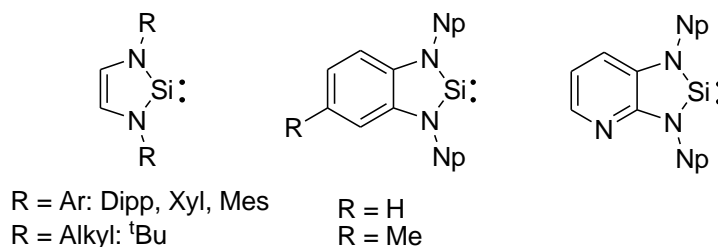


Schéma 7 : Silylène NHSi et son homologue inférieur NHC

Le caractère aromatique de la molécule contribue à la stabilité de ce silylène. Cette aromaticité est indiquée par un signal déblindé à 6,8 ppm en RMN ^1H pour les protons du cycle du silylène par rapport au précurseur dichlorosilane non-aromatique (5,7 ppm) (schéma 8). L'aromaticité est confirmée par des calculs effectués sur les réactions isodesmiques⁴⁰ (schéma 8), celle-ci correspondant à environ 50 % de l'énergie de résonance du benzène.^{42,43}



D'autres silylènes *N*-hétérocycliques aromatiques stables et isolables ont été synthétisés⁴⁴ (schéma 9).

Schéma 9 : Silylènes *N*-hétérocycliques

III-1.1) Synthèse

La synthèse des silylènes *N*-hétérocycliques insaturés est basée sur la réduction d'un diaminosilane dihalogéné, synthétisé en trois étapes à partir du glyoxal (schéma 10).

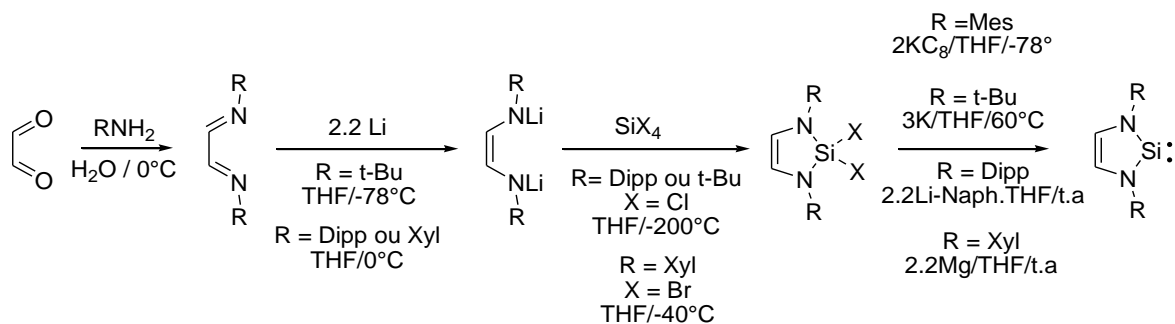


Schéma 10 : Synthèse des NHSi

Contrairement aux NHSi aromatiques très stables, les NHSi saturés sont plus difficiles à synthétiser et à isoler. L'étape de réduction est ici plus délicate. En effet, ceci a été démontré par la sur-réduction qui se fait lors de la synthèse de ces composés.⁴⁵ Ainsi, si un excès de réducteur est introduit on observe la formation du dianion disilicié **1** ou du dianion silicié **2** dont les formations ont été confirmées par piégeage chimique (schéma 11).

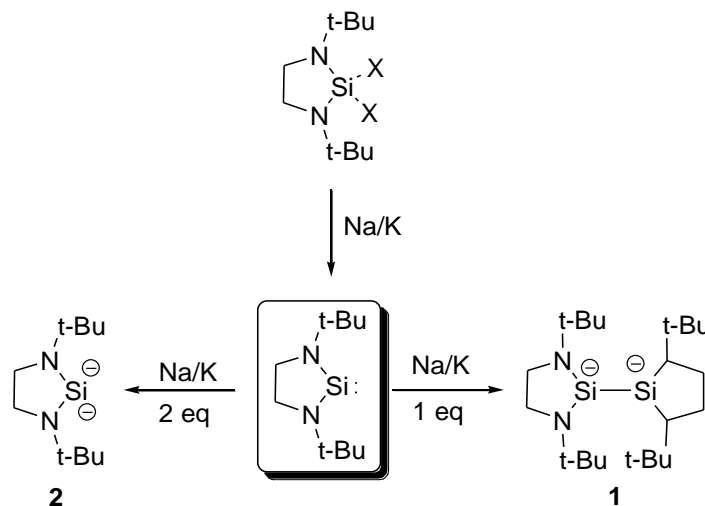


Schéma 11 : Réactions de sur-réduction

De plus, ces NHSi saturés présentent une instabilité thermique. En effet, à l'état solide ou en solution concentrée, on observe une réaction d'insertion dans la liaison Si-N d'une seconde molécule de silylène suivie d'une dimérisation en disilène **3** (schéma 12).⁴⁶ L'introduction de

substituants sur le cycle permet d'éviter cette réaction de dimérisation.⁴⁷ Compte tenu de leur instabilité très peu d'études ont été effectuées sur les NHSi saturés.

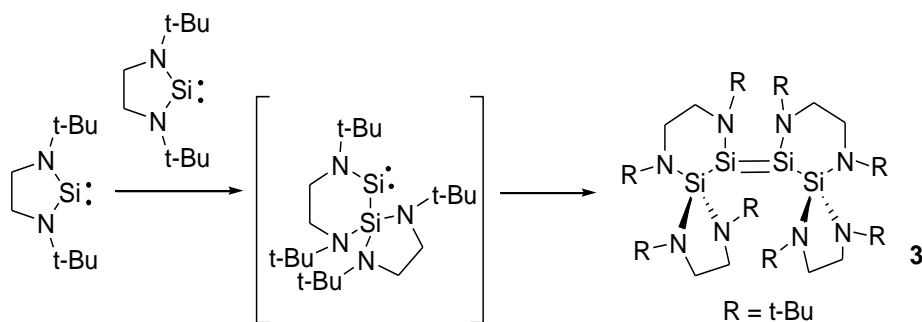


Schéma 12 : Formation d'un disilène à partir du diaminosilylène saturé.

III-1.2) Caractérisation spectroscopique par RMN ²⁹Si

Les déplacements chimiques des silylènes **A** - **D** sont donnés dans le tableau ci-dessous.

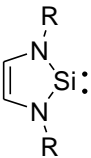
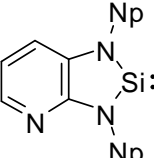
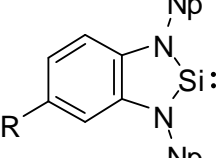
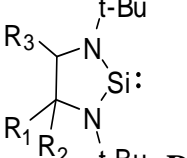
				
RMN ²⁹ Si (ppm)	75,9 - 78,3	95,1	96,9 - 97,7	118,9 - 140,6

Tableau 7: Données RMN des différents NHSi

III-1.3) Réactivité

a) Réaction d'insertion dans les liaisons M-X

Les réactions d'insertion dans les liaisons M-X^{48,49} (M = C, Si, Ge, Sn) conduisent à la formation d'un silane halogéné ou d'un disilane polyhalogénés (schéma 13).

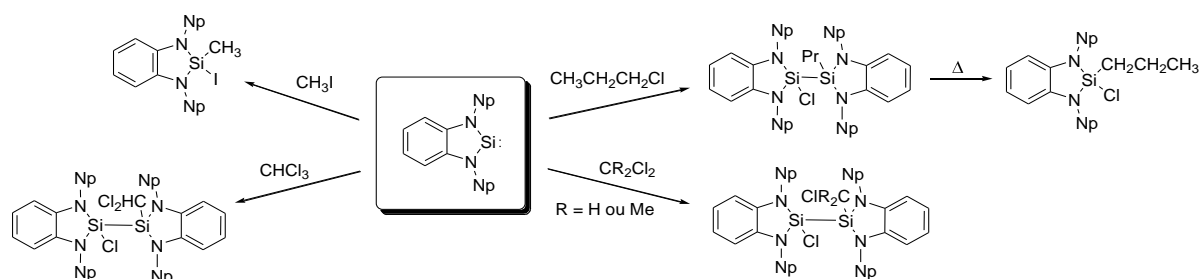


Schéma 13 : Réaction d'insertion dans les liaisons M-X

West propose un mécanisme réactionnel qui passe par une attaque nucléophile du silylène sur l'atome d'halogène du composé R-X⁵⁰ pour former un adduit acide-base de Lewis (schéma 14). Cette adduit présente alors un silicium électro-déficient et peut subir une coordination d'une deuxième molécule de silylène. Une migration-1,3 du fragment alkyle vers le second centre silicié conduit la formation du disilane. Cependant, si l'encombrement stérique du dérivé halogéné est trop important la coordination de la deuxième molécule de silylène n'est pas possible. On observe alors une migration-1,2 du groupement alkyle pour donner le silane correspondant.

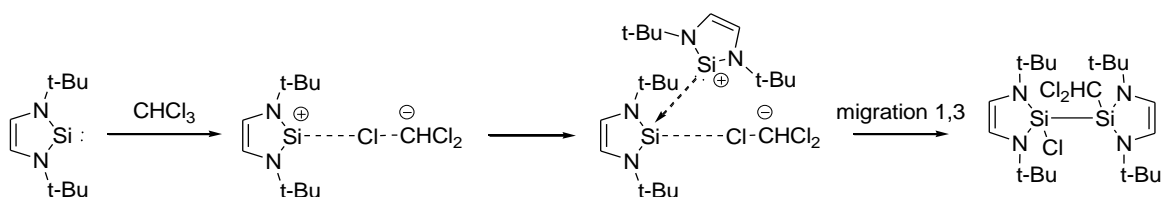


Schéma 14 : Mécanisme de formation du disilane

Bien qu'aucune évidence expérimentale ne puisse confirmer la formation de l'adduit acide-base intermédiaire, West s'appuie sur le fait que les silylènes sont isolobaux des phosphines pour lesquelles ce type de mécanisme est bien connu.⁵¹

Su propose un autre mécanisme, reposant sur des calculs théoriques DFT,⁵² qui montrent que le silylène se comporte comme un électrophile et que la réaction d'insertion commence par une attaque nucléophile de l'halogène sur le silylène. La formation du disilane comme produit final s'explique par l'insertion d'une deuxième molécule de silylène dans la liaison Si-Cl (schéma 15).⁵³

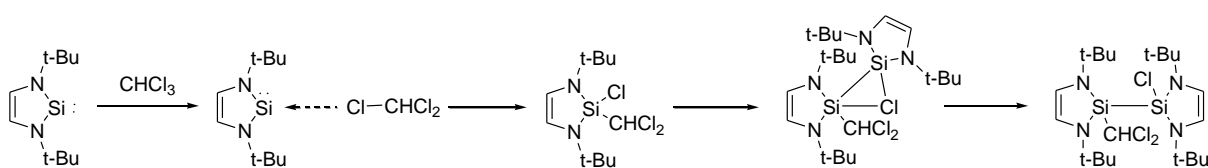


Schéma 15 : Mécanisme de Su

West réfute ce mécanisme en raison de la barrière énergétique calculée pour la formation du complexe qui est beaucoup trop importante (environ 50 kcal/mol) par rapport à la rapidité de la réaction. Il montre expérimentalement que l'addition de silylène sur un chlorosilane ne conduit pas à l'insertion du silylène dans la liaison Si-Cl. Par contre, la formation d'un faible pourcentage de $\text{Cl}_2\text{CH-CHCl}_2$ lors de la réaction du silylène avec le chloroforme suggère un mécanisme radicalaire (schéma 16).⁴⁸

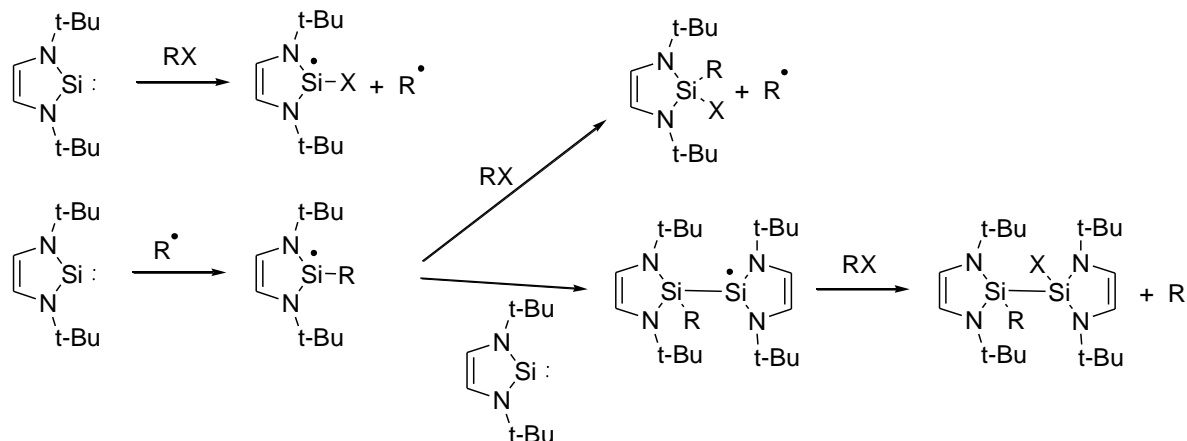


Schéma 16 : Mécanisme radicalaire

Les calculs énergétiques effectués par Joo et McKee confirment ce mécanisme radicalaire en montrant que la barrière énergétique de l'étape d'initiation est de 16 à 23 kcal/mol plus basse que celle d'une addition oxydante concertée (60 kcal/mol).⁵⁴ Expérimentalement, aucun radical n'a pu cependant être détecté malgré les prédictions théoriques mais leur formation est fortement supposée. En effet, la réaction du silylène avec différents composés radicalaires tel que le TEMPO a conduit à un radical silicié persistant **4** qui a pu être détecté par RPE. On note sur le spectre un couplage hyper fin avec ^{14}N et ^1H qui indique une délocalisation de l'électron dans le cycle à cinq chaînons du radical formé (schéma 17).^{55,56}

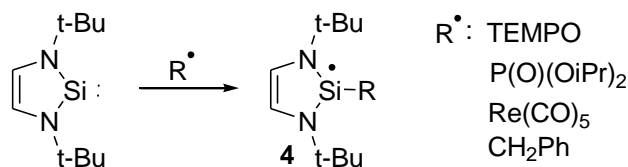


Schéma 17 : Formation de radicaux

b) Nucléophilie/basicité des NHSi

Les silylènes se comportent comme des bases de Lewis et peuvent être utilisés comme ligands pour la synthèse de complexes organométalliques.⁵⁷ L'étude infrarouge des complexes de molybdène carbonylés correspondants **5** et **6** montre que le ligand NHSi présente un caractère σ -donneur d'électron similaire à celui de la triphénylphosphine (schéma 19), c'est-à-dire relativement faible, ce qui explique que la chimie de coordination des NHSi est très peu développée.

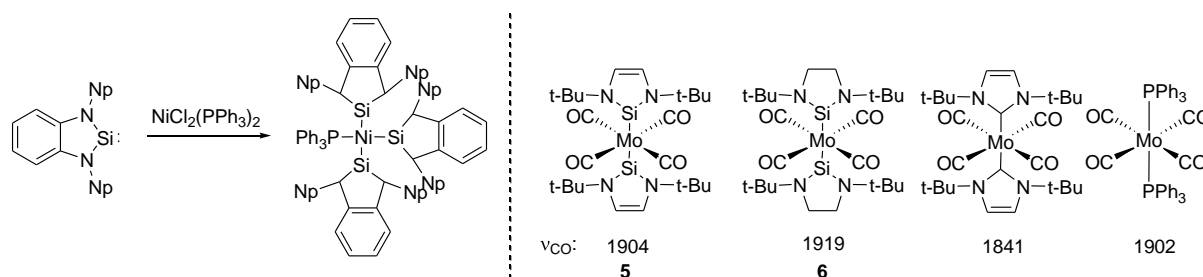


Schéma 19 : Comportement σ -donneur (fréquence IR en cm^{-1})

La complexation des NHSi par des boranes confirme leur caractère σ -donneur faible. En effet, il n'y a pas de réaction avec $\text{BPh}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ou $\text{BCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ et il faut utiliser $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ beaucoup plus électrophile⁵⁸ pour obtenir un adduit silylène-borane. De plus, cet adduit n'est pas stable et se réarrange lentement par migration d'un groupement C_6F_5 vers le silicium pour former le silane correspondant (schéma 20).

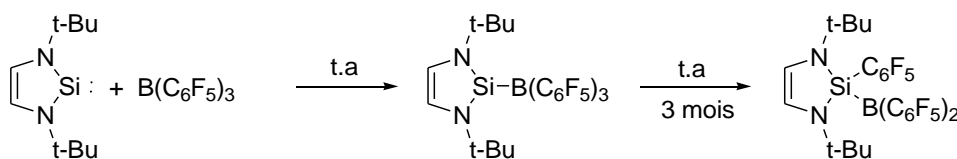


Schéma 20 : Formation de l'adduit silylène-borane

Ces ligands NHSi présentent un caractère ambiphile marqué comme le montre la formation du complexe dimérique avec le palladium (schéma 21).⁵⁹

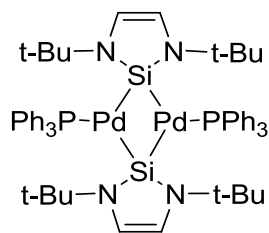


Schéma 21 : Complexe NHSi-Pd

c) Réactions de cyclo-addition

c.1) Cyclo-additions [4+1]

Les réactions des silylènes avec les diènes et les hétérodiènes ont été largement étudiées. Elles conduisent principalement aux produits de cyclo-addition [4+1] (schéma 22).⁶⁰

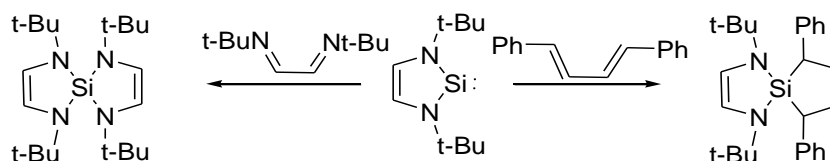


Schéma 22 : Cyclo-additions [4+1]

c.2) Cyclo-additions [2+1]

Contrairement aux silylènes transitoires dont certains produits de cyclo-addition [2+1] ont pu être isolés, ce type d'adduit n'a jamais été observé avec les NHSi. Cependant, la réaction avec les cétones⁶¹ et les alcynes⁶² conduit à la formation de produits cycliques à quatre chaînons mettant en jeu deux molécules de silylène. Ce résultat peut être rationalisé par la formation intermédiaire d'un cyclo-adduit [2+1], suivi de l'insertion d'une deuxième molécule de silylène dans la liaison Si-C du sila-oxirane ou du silirène (schéma 23).

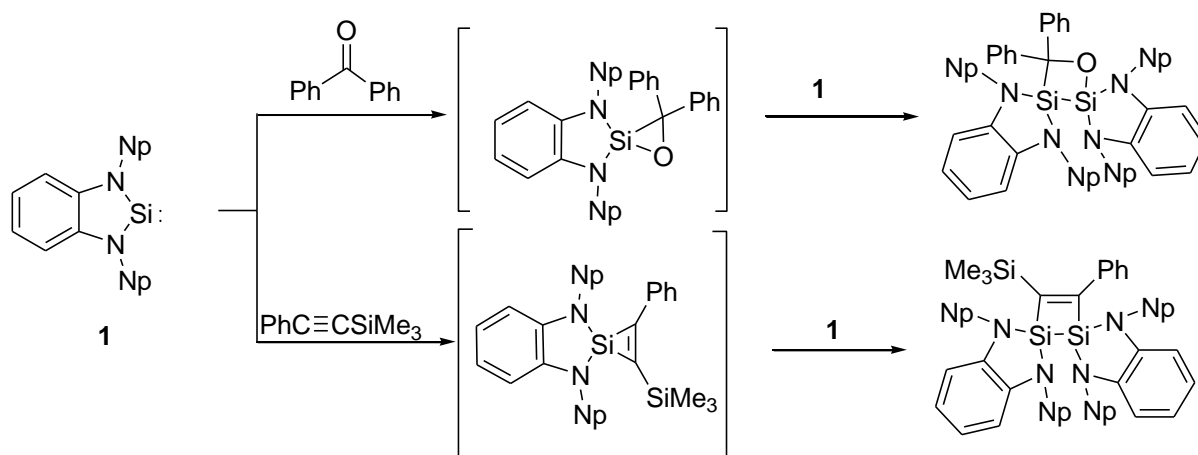


Schéma 23 : Cyclo-additions [2+1] avec les alcynes et les cétones

Toutes ces réactions confirment le caractère ambiphile des silylènes N-hétérocycliques.

III-2) Modèle développé par M. Driess

III-2.1) Synthèse

Les silylènes de structure diamino hétérofulvène⁶³ ont été synthétisés par Driess et al. par réduction d'un précurseur dihalogéné à l'aide de KC_8 (schéma 24).

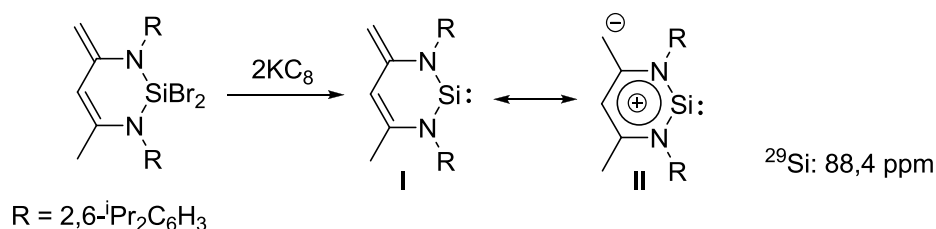


Schéma 24 : Synthèse du silylène de Driess

L'analyse par diffraction des rayons-X montre une délocalisation des électrons π conduisant à une structure mésomère de type aromatique avec une liaison- π C-C exo-cyclique fortement polarisée de type ylure (mésomère type **II**). Du fait de leur structure électronique particulière ces silylènes peuvent se comporter soit de manière ambiphile comme les NHSi (type **I**) soit comme des dipôles-1,4 avec un silicium électrophile et un site exo-cyclique nucléophile (type **II**) (schéma 25).

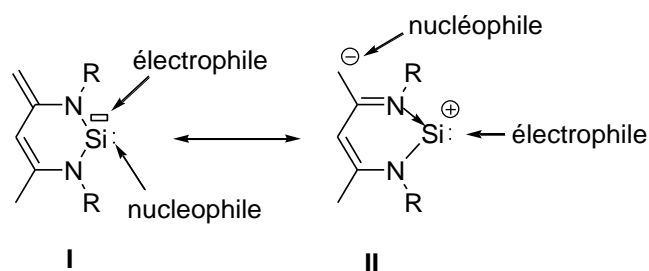


Schéma 25 : Structure électronique

III-2.2) Réactivité

a) Réactivité en tant que dipôle-1,4

L'addition de triflate de triméthylsilyle conduit à la formation d'un adduit-1,4. Ce composé n'est pas stable et évolue vers l'adduit-1,1 thermodynamiquement plus favorable (schéma 26).⁶³

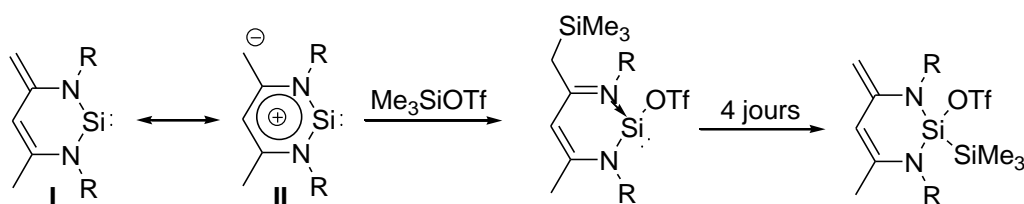


Schéma 26 : Addition-1,4

Des calculs DFT prédisent également une addition-1,4 avec les dérivés halogénés (schéma 27).⁶⁴ On notera la différence de réactivité avec les NHSi qui réagissent avec les dérivés halogénés par une addition-1,2 via un mécanisme radicalaire.^{48,49}

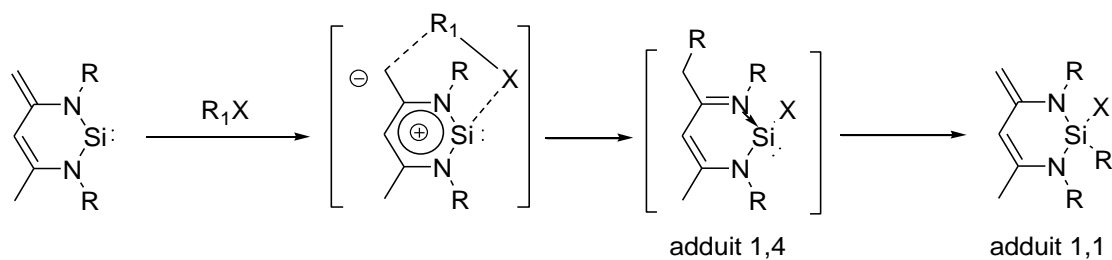


Schéma 27 : Addition-1,4 avec les dérivés halogénés

Avec les alcynes⁶⁵ tels que l'acétylène ou le phénylacétylène il y a insertion formelle du silylène dans la liaison C-H terminale via une addition-1,4 suivie d'une migration de proton. Une étude théorique montre que l'état de transition de l'addition-1,4 est favorisé par rapport à celui de l'addition-1,1 (schéma 28).

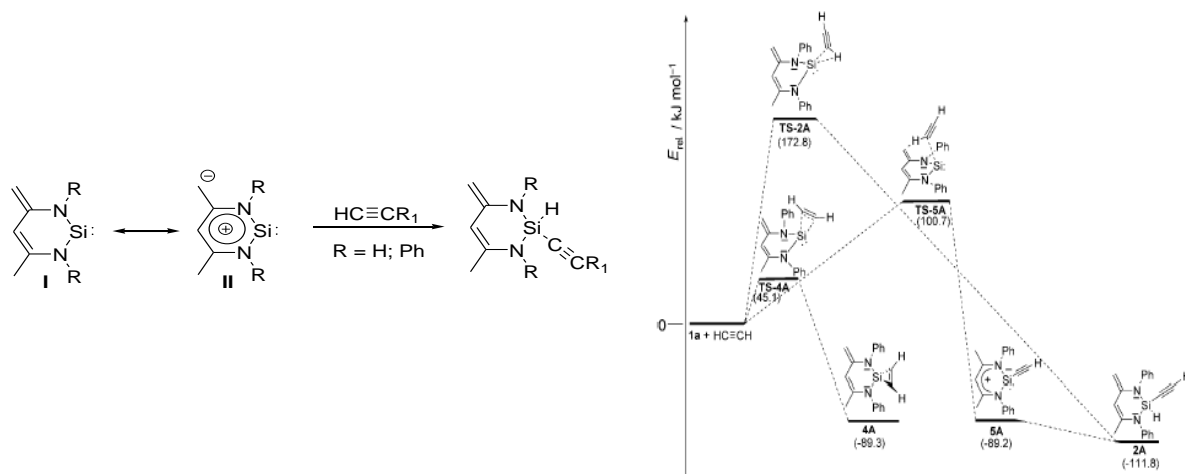


Schéma 28 : Réaction avec les alcynes terminaux et profil énergétique

Cette réactivité particulière du silylène (addition-1,4) permet de synthétiser les premiers sila-aldéhydes stabilisés par une base de Lewis. La réaction du silylène avec H₂S conduit à l'adduit-1,4⁶⁶ qui s'isomérise en sila-thio-aldéhyde par migration-1,2 du proton porté par le soufre vers le silicium. Dans le cas de H₂O,⁶⁷ le sila-aldéhyde est stabilisé par complexation de l'oxygène par un acide de Lewis tel que B(C₆F₅)₃. En effet, la faible acidité du proton de la fonction alcool (pK_a = 16) empêche la migration-1,2. L'augmentation de l'acidité par complexation favorise la formation de la silanone (schéma 29).

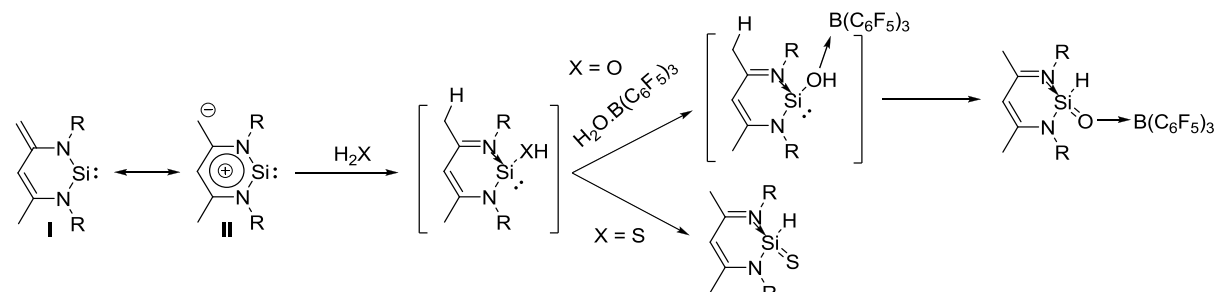


Schéma 29 : Synthèse de sila-aldéhydes et de sila-thio-aldéhydes

b) Réactivité en tant que silylène

Nous venons de voir que les silylènes réagissent à température ambiante avec les alcynes terminaux pour donner formellement une insertion C-H. Par contre, à basse température, on observe la formation de silacyclopropènes via une réaction de cyclo-addition [2+1] (schéma 30).⁶⁵ Il s'agit là de la première cycloaddition [2+1] observée avec un silylène stable. Il faut noter qu'avec les NHSi aucune réaction de ce type n'a été observée.

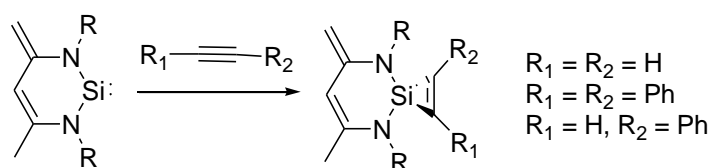


Schéma 30 : Formation de silirènes stables

L'addition de benzophénone ou d'acétophénone⁶⁸ sur le silylène conduit à des réactions de cyclo-addition [4+1] (schéma 31). Dans cette réaction il y a formation préalable d'un composé de type siloxindane **A** qui s'isomérise en **B**, composé aromatique plus stable.

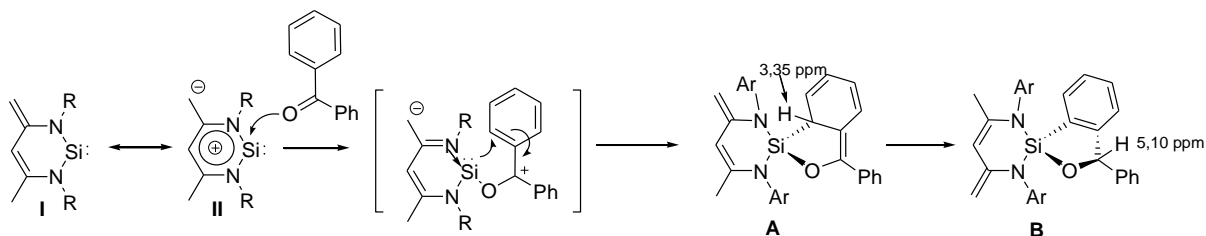
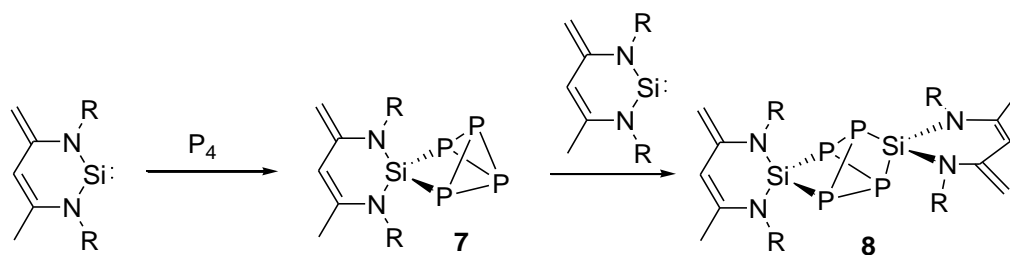


Schéma 31 : Réaction avec les cétones.

Cette réaction est contrôlée par l'encombrement stérique, ce qui favorise la cyclo-addition [4+1] par rapport à la cyclo-addition [2+1] qui conduirait à un sila-oxirane. Cette réactivité est similaire à celle des silylènes transitoires avec les cétones.⁶⁹

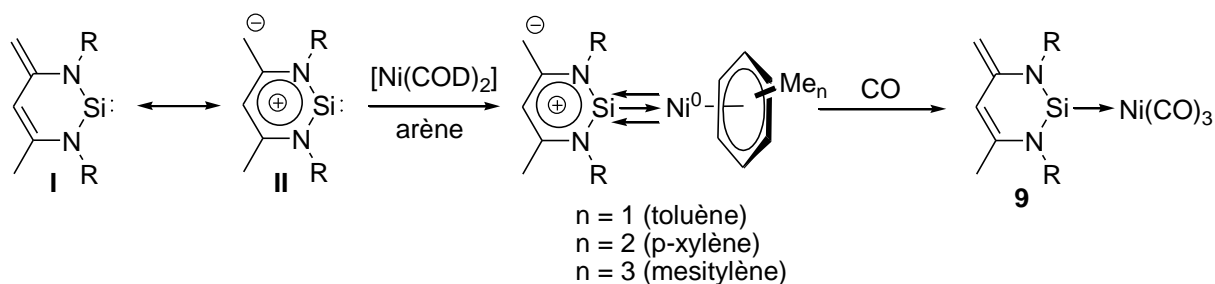
L'addition du silylène sur du phosphore blanc P_4 ⁷⁰ montre l'insertion dans la liaison P-P pour donner un silaphosphane tricyclique **7** (schéma 32). L'ajout d'une deuxième molécule de silylène conduit à une seconde insertion dans une liaison P-P pour donner **8**. Ces molécules, présentant une polarisation de la liaison $P(\delta^-)-Si(\delta^+)$, avec les phosphores nucléophiles, peuvent être utilisées en tant que ligands multi-sites pour synthétiser des complexes métalliques originaux.

Schéma 32 : Réaction d'insertion avec P_4

Cette réaction est particulièrement intéressante car jusqu'à présent aucun silylène stable n'avait pu activer le phosphore blanc. Seule la conversion vers la forme allotropique plus stable du phosphore rouge était observée.

c) Réactions avec les métaux de transition

Les complexes d^{10} (η^6 -arène) en particulier le Ni^0 (η^6 -arène) sont connus pour être généralement instables thermiquement et n'ont pu être isolés que très rarement.⁷¹ La réaction du silylène de Driess avec le $Ni(COD)_2$ dans le toluène à $-40^\circ C$ conduit à la formation d'un complexe $Si-Ni^0$ (toluène) qui présente une stabilité thermique importante (schéma 33).⁷²

Schéma 33 : Réaction avec $Ni(\eta^6\text{-arène})$

L'ajout de CO sur le complexe conduit au dérivé carbonylé par échange de ligands.⁷³ Les propriétés électroniques du centre silicié peuvent être aisément modulées par simple addition d'un acide de Lewis ou d'eau (tableau 8).

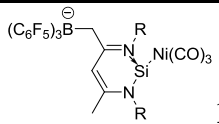
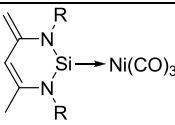
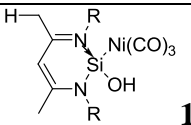
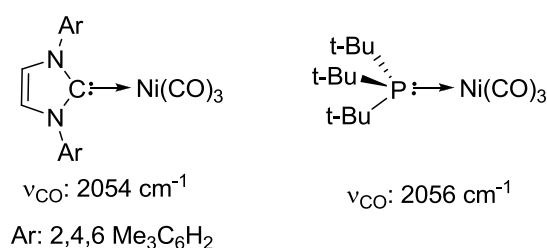
Complexe	ν_{CO} (cm^{-1})	$d_{\text{Si-Ni}}$ (Å)
 10	2095	2,178
 9	2074	2,240
 11	2043	

Tableau 8 : Modification du caractère électronique du centre silicié du silylène

En effet, l'ajout d'un acide de Lewis tel que $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ conduit à la formation du complexe **10** dont la mesure infrarouge des bandes d'absorption des carbonyles se situe à 2095 cm^{-1} indiquant une diminution du caractère donneur du centre silicié par rapport au complexe **9**. Ceci est probablement dû à l'augmentation de caractère π -accepteur du silicium. Le comportement de ce ligand silicié est alors comparable à celui de PF_3 (2111 cm^{-1}). A l'inverse, l'addition d'eau conduit à la formation de **11** (adduit silylène-imine) dont la fréquence d'absorption des ν_{CO} à 2043 cm^{-1} indique une augmentation du caractère donneur du ligand, comparable à $\text{t-Bu}_3\text{P}$ (2056 cm^{-1}) ou NHC (2054 cm^{-1}) qui sont connus pour être des ligands riches en électrons (schéma 34).

Schéma 34 : Bandes d'absorption IR des complexes $\text{L} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_3$

Le comportement donneur-accepteur du centre silicié peut être également estimé à partir des données cristallographiques des complexes correspondants. Ainsi, la longueur Si-Ni ($2,178 \text{ Å}$) du complexe *N*-silylidène **10** est plus courte que dans le complexe Ni-sila-ylure **9** ($2,240 \text{ Å}$), ce qui montre une plus forte rétro-donation du nickel vers le centre silicié dans le complexe **10**.

III-3) Silylène de Kira

En 1999, Kira synthétise un nouveau type de silylène stable. Contrairement aux NHSi , ce silylène n'est pas stabilisé par des groupements n-donneurs comme des groupements amino mais uniquement par encombrement stérique.⁷⁴ Les quatre groupements triméthylsilyles portés par la structure cyclique rigide à cinq chaînons fournissent une protection cinétique efficace pour le centre silicié divalent (schéma 35).⁷⁵

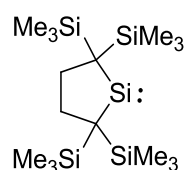


Schéma 35 : Silylène de Kira

Le centre silicié divalent, peu perturbé électroniquement, se caractérise par un déplacement chimique très particulier à 567 ppm, en RMN ^{29}Si , à champ extrêmement faible comparé aux autres silylènes stables (NHSi environ 80 ppm). Ce déplacement chimique est proche de celui prévu théoriquement pour le silylène SiH_2 (800 ppm). La spectroscopie UV montre deux bandes d'absorption à 440 nm [$\text{n}(\text{Si}) \rightarrow 3\text{p}(\text{Si})$] et 260 nm [$\sigma(\text{C-Si}) \rightarrow 3\text{p}(\text{Si})$].

Cependant, malgré la forte protection stérique, ce silylène s'isomérise lentement à température ambiante en silène. Cette isomérisation se fait via une migration-1,2 d'un groupement triméthylsilyle vers le centre silicié divalent (schéma 36).⁷⁶

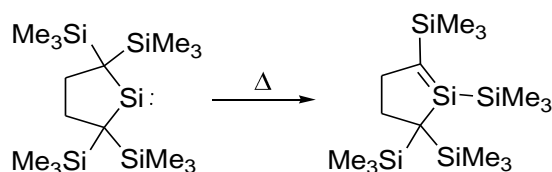


Schéma 36 : Isomérisation du silylène de Kira via une migration-1,2

III-3.1) Réactivité

a) Réactions de cyclo-addition [2+1]

a.1) Cyclo-additions avec les alcènes et les aryles

Alors que les silylènes transitoires tel que ${}^1\text{Bu}_2\text{Si}$ générés thermiquement réagissent facilement avec les alcènes par une cyclo-addition [2+1] concertée, celle-ci n'est pas observée avec le silylène de Kira. En revanche, il réagit avec les alcènes sous irradiation pour donner des sila-cyclopropanes. De plus, ces réactions sont stéréospécifiques (schéma 37).⁷⁷

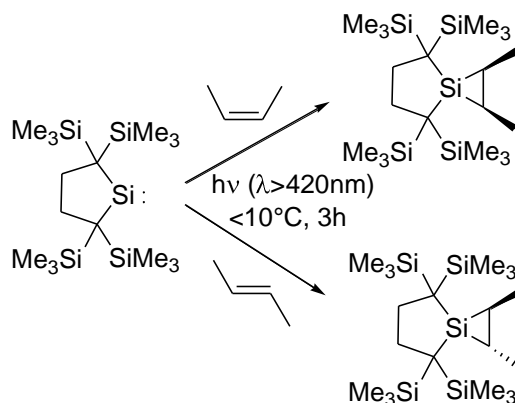


Schéma 37 : Cyclo-additions [2+1] avec les alcènes

Kira montre que le fort encombrement stérique bloque l'accessibilité à l'orbitale p du centre silicié divalent et ne permet pas une réaction concertée. Par contre, le silylène excité photochimiquement présente un caractère diradicalaire et peut réagir avec un alcène étape par étape. La stéréospécificité de la réaction suggère que le silylène activé doit être dans un état singulet excité ${}^1\text{B}_1$ plutôt que dans l'état triplet excité ${}^3\text{B}_1$. En effet, le passage de ${}^1\text{B}_1$ à ${}^3\text{B}_1$ (interdit par les règles de sélection) est beaucoup trop lent comparé à la réaction de cyclo-addition. Il faut noter qu'aucun signal en phosphorescence ou en RPE n'a été observé pendant l'irradiation du silylène (schéma 38).

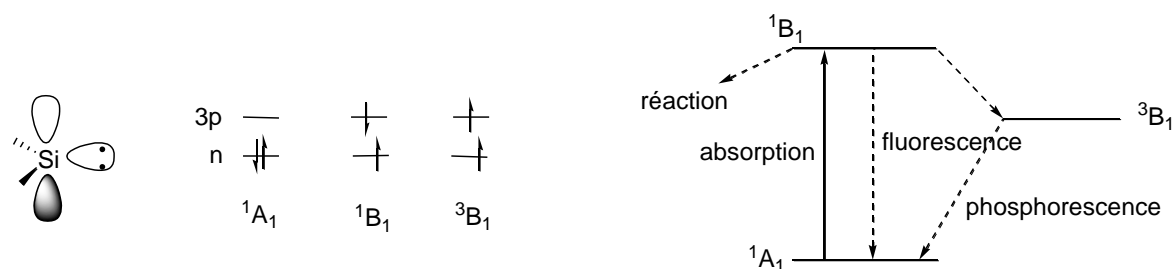


Schéma 38 : Silylène à l'état fondamental et excité photochimiquement

Le silylène ainsi excité peut même réagir avec des dérivés benzéniques qui sont en général chimiquement inertes. Ainsi, la réaction avec le benzène conduit à un silépine⁷⁸ par réarrangement du produit de cyclo-addition [2+1]. La réaction est régiosélective probablement à cause de l'encombrement stérique (schéma 39).

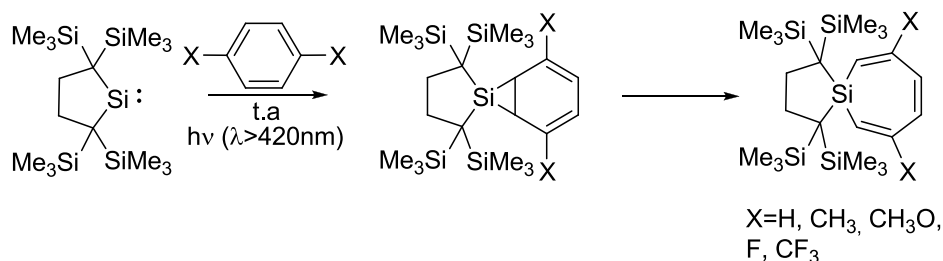


Schéma 39 : Insertion du silylène excité dans le benzène

a.2) Cyclo-additions avec les cétones

En 1987, Sekiguchi montre que la réaction entre un diarylsilylène et une cétone conduit à un intermédiaire de type sila-ylure qui par activation thermique ou photochimique donne un sila-oxirane **12**.^{79,80} Kira décrit également pour la première fois la formation d'un sila-oxirane **13** par réaction entre un dialkylsilylène stable et l'adamantanone.⁸¹ Les calculs DFT indiquent que la réaction du dialkylsilylène sur les cétones non énolesables conduit à la formation d'un sila-ylure dont la cyclisation intramoléculaire (fortement exothermique) donne le sila-oxirane de façon irréversible à température ambiante (schéma 40).

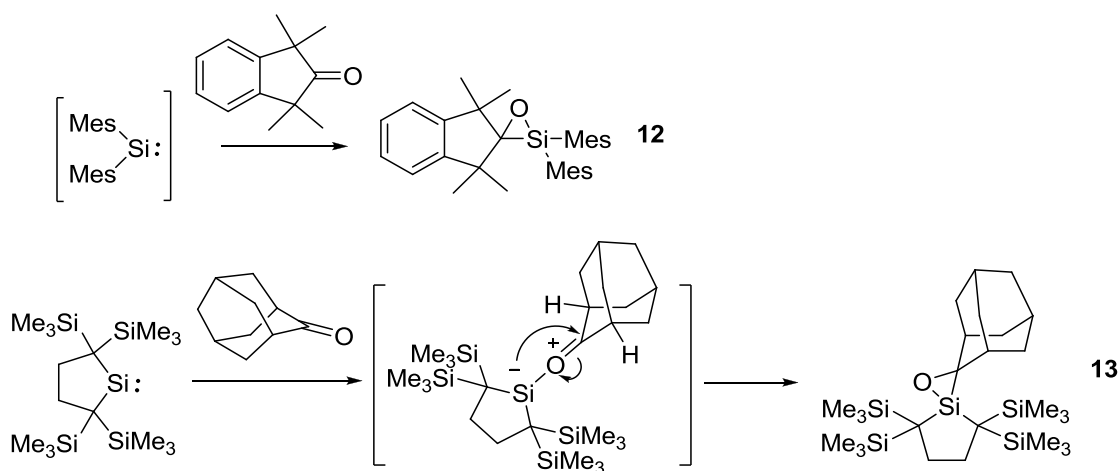


Schéma 40 : Formation de sila-oxiranes

b) Réaction d'oxydation

b.1) Les sila-imines

Les sila-imines sont des composés extrêmement réactifs qui sont généralement stabilisés par coordination d'une base de Lewis sur l'atome de silicium.⁸² La réaction du dialkylsilylène de Kira avec des azotures permet de préparer des sila-imines stables non complexés sur le silicium (schéma 41).⁸³

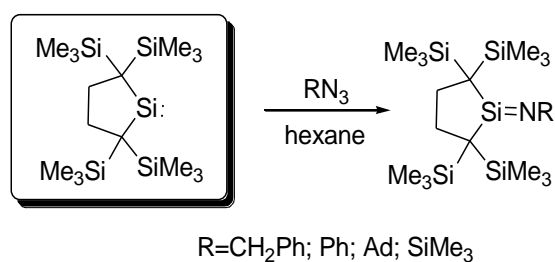


Schéma 41 : Réaction entre le Silylène de Kira et les azotures

Cette stabilité est due au fort encombrement stérique qui empêche toute approche d'une nouvelle molécule d'azote, mais également à l'absence de substituants électronégatifs comme des groupements aminos sur le centre silicié. En effet, avec les NHSi , la présence de trois atomes d'azote dans la structure sila-imine polarise fortement la double liaison $\text{Si}=\text{N}$ ce qui la rend très réactive. Aussi, la réaction des NHSi avec les azotures conduit fréquemment à

des réactions secondaires de cyclo-addition sur la double liaison $\text{Si}=\text{N}^{84}$ de la sila-imine transitoire (schéma 42).

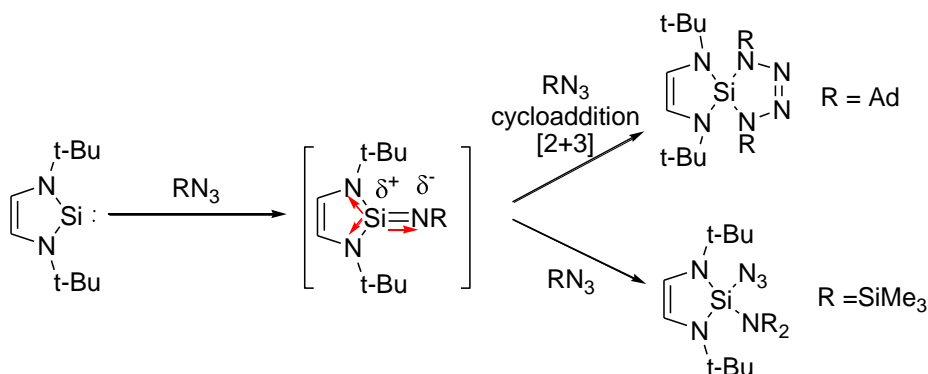


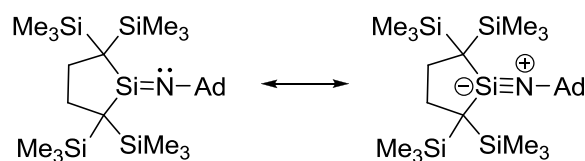
Schéma 42 : Réaction entre les NHSi les azotures

Les sila-imines préparées avec le silylène de Kira présentent en RMN ^{29}Si des déplacements chimiques vers les champs faibles (59 à 90 ppm) typiques pour des siliciums hybridés sp^2 . L'analyse structurale par diffraction des rayons-X confirme leurs formations et montre des longueurs de liaison $\text{Si}=\text{N}$ proches de celles connues pour les sila-imines déjà synthétisées par Wiberg et Niesmann (tableau 10).⁸⁵

	R	d(Si=N) (Å)	$\theta(\text{Si-N-R})$ (°)	RMN ^{29}Si (ppm)
	CH ₂ Ph	1,582	138,1	75,3
	Ph	1,585	144,4	59,1
	Ad	1,549	173,3	19,9

Tableau 10 : Caractéristiques RMN et RX des sila-imines

On remarquera le cas particulier de la sila-imine ayant un substituant adamantyle. En effet, le déplacement chimique est fortement blindé (19,9 ppm) ce qui peut s'expliquer par le caractère hypervalent du silicium résultant de la donation- π efficace de l'azote vers le centre silicié due à la structure linéaire de l'imine (schéma 43). Cette structure linéaire est probablement imposée par le fort encombrement stérique autour du silicium et par le substituant adamantyle. L'analyse structurale par diffraction des rayons-X confirme cette hypothèse avec un angle Si-N-C de $173,3^\circ$ et une longueur de liaison Si-N plus courte que celles observées pour les autres sila-imines.

Schéma 43 : Sila-imine *N*-adamantyle

b.2) Les sila-chalcogénones

Les premiers sila-chalcogénones ont été synthétisés en tant qu'adduits avec une base de Lewis.⁸⁶ L'utilisation de diarylsilylène portant des groupements aromatiques volumineux a permis la synthèse de sila-chalcogénones stables « libres », sans base de Lewis⁸⁷. De même avec le dialkylsilylène de Kira les premiers dialkylsila-chalcogénones stables ont été obtenus (schéma 44).⁸⁷

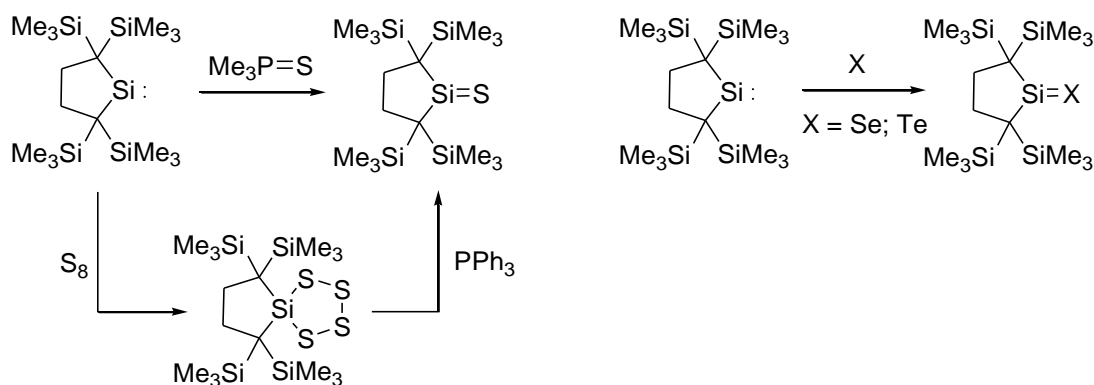


Schéma 44 : Synthèse de sila-chalcogénones

La RMN ^{29}Si [216 (S), 227,7 (Se) et 229,5 ppm (Te)] a montré que le centre silicié est peu perturbé par comparaison avec les diarylsila-chalcogénones [166,6 (S), 174 (Se) et 171 ppm (Te)] dont les signaux sont beaucoup plus blindés. De même, en UV la transition $n \rightarrow \pi^*$ apparaît à des longueurs d'onde plus grandes pour les dialkyles [336 (S), 383 (Se), 476 (Te)] que pour les diaryles [396 (S), 509 (Se), 593 (Te)]. Ceci démontre bien la perturbation importante des groupements aryles sur l'orbitale π^* de la double liaison $\text{Si}=\text{X}$ (tableau 11).

	RMN ^{29}Si (ppm)	UV (nm)
$\text{R}_2\text{Si}=\text{S}$	216	336
$\text{R}_2\text{Si}=\text{Se}$	227,7	383
$\text{R}_2\text{Si}=\text{Te}$	229,5	476

	RMN ^{29}Si (ppm)	UV (nm)
$\text{Ar}_2\text{Si}=\text{S}$	166,6	396
$\text{Ar}_2\text{Si}=\text{Se}$	174	509
$\text{Ar}_2\text{Si}=\text{Te}$	171	593

Tableau 11 : Comparaison des données RMN (ppm) et UV (nm) des diaryl- et dialkyl-silachalcogénones

IV Complexes silylène-base de Lewis

Il n'existe à ce jour que deux types de silylènes stables : les silylènes *N*-hétérocycliques **A** stabilisés par π -donation et effet inductif σ -attracteur de groupement amino (NHSi) et le dialkylsilylène cyclique **B** stabilisé par encombrement stérique (schéma 45). Ce nombre restreint de silylènes stables di-coordinés limite considérablement la flexibilité structurale mais également la réactivité de ces espèces divalentes. Aussi, afin de diversifier les structures et par conséquent les propriétés électroniques, de nouvelles techniques de stabilisation des silylènes doivent être élaborées. Pour cela, une stratégie de stabilisation au moyen de ligands donneurs d'électrons a été développée.

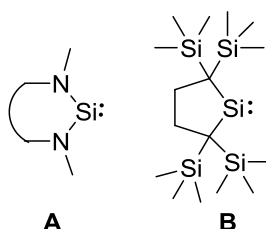
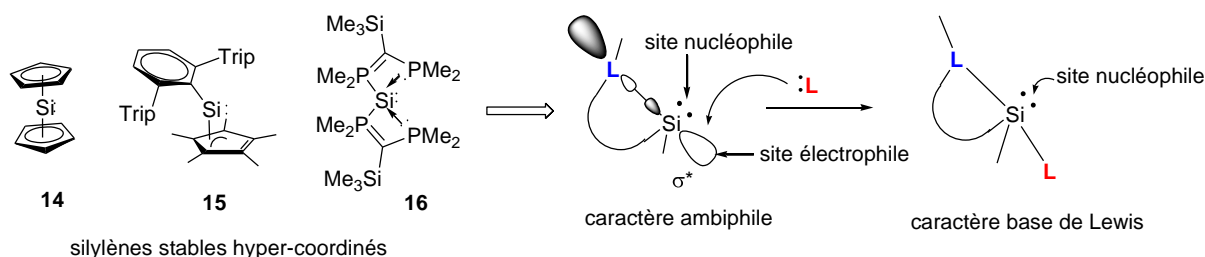


Schéma 45 : Silylènes stables

Cette stratégie est connue depuis 1986 avec la synthèse du premier composé de silicium divalent $[\text{Si}(\text{II})]$ stable de type silicocène **14**.⁸⁸ Ce silicocène, qui est un analogue du ferrocène,⁸⁹ peut être vu comme un silylène stabilisé par hyper-coordination au moyen d'un ligand de type L_2X . Cette méthode a été reprise vingt ans plus tard pour la synthèse du silylène **15**,⁹⁰ en utilisant cette fois un ligand de type LX .

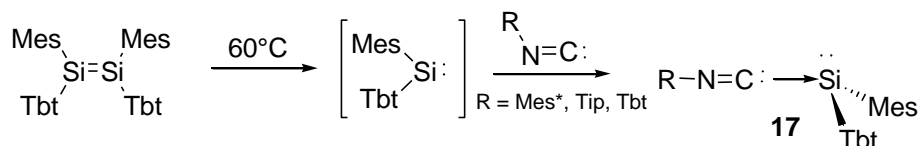
Ce principe de stabilisation par hyper-coordination a également été utilisé par Karsch à l'aide de ligands de type L . En effet, la complexation intramoléculaire d'un silylène par deux ligands phosphine⁹¹ a conduit au composé stable **16** (schéma 46).



Bien qu'aucune réactivité ne soit disponible pour le composé **16**, il semble que la coordination du par deux ligands L réduise considérablement le caractère « silylène ». Par contre, la coordination avec un seul ligand génère une orbitale σ^*_{SiL} qui peut alors servir de site de coordination. Si un deuxième ligand vient complexer ce site alors le composé montrera probablement uniquement un comportement de base de Lewis. Il est donc préférable d'utiliser un seul ligand de type L afin que le centre silicié conserve une orbitale vacante (σ^*) accessible et donc des caractéristiques proches des silylènes di-coordinés (schéma 46).

IV-1) Silylène stabilisé par un seul ligand de type L

Ces dernières années, plusieurs groupes de recherche ont utilisé la stratégie de stabilisation des silylènes transitoires par complexation en utilisant des ligands σ -donneurs (ligands de type L). En 1997, l'équipe de Tokitoh stabilise un silylène transitoire portant des groupements aryles très volumineux au moyen d'un isonitrile pour former le complexe **17** (schéma 47).⁹²



Quelques années plus tard, le groupe de Roesky a réussi à synthétiser le chlorosilylène **18** stabilisé par coordination intramoléculaire d'une imine sur le centre silicié (schéma 48).⁹³ Il est intéressant de noter que malgré la faible protection stérique, cette espèce est suffisamment stable pour être isolée, ce qui démontre l'efficacité de ce type de stabilisation.

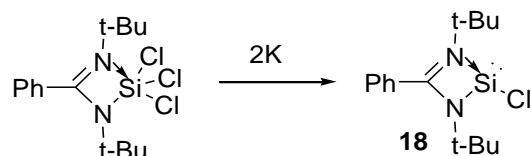


Schéma 48 : Synthèse d'un complexe silylène-imine

Cette méthodologie de stabilisation a atteint son apogée en 2009, avec la stabilisation de silylènes portant des substituants très peu volumineux comme les dihalogéno-silylène **19** en utilisant un ligand de type carbène *N*-hétérocyclique (NHC) volumineux et fortement nucléophile (schéma 49).⁹⁴

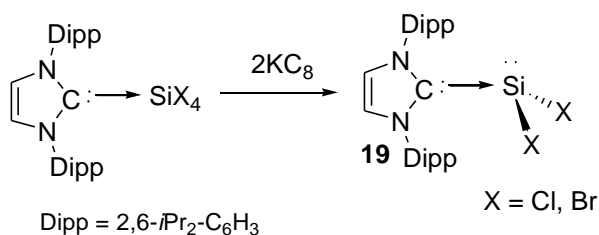
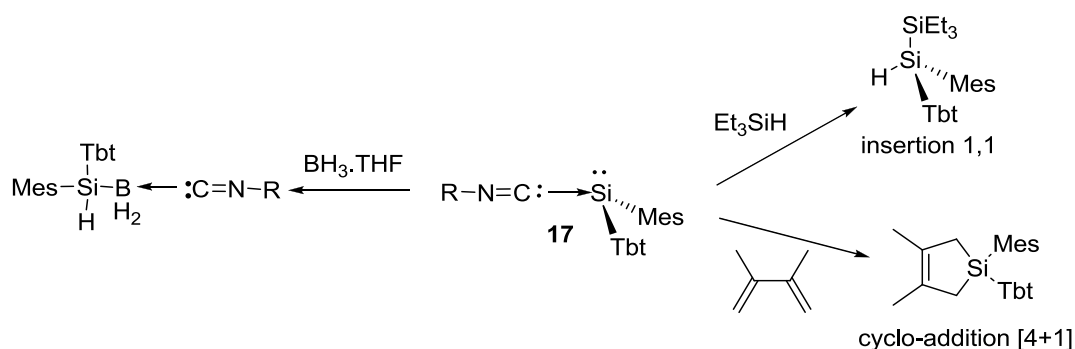


Schéma 49 : Adduit silylène-NHC

IV-2) Réactivité des complexes

Malgré la stabilité thermique importante des complexes **17-19**, ils présentent une réactivité similaire aux silylènes libres. Ainsi, l'adduit de silylène avec l'isonitrile **17** réagit avec les silanes par insertion. La réaction de cyclo-addition [4+1] avec les diènes, qui est la réaction typique des silylènes, peut également être réalisée (schéma 50). Ces réactions montrent la forte labilité du ligand isonitrile.⁹⁵ Cette labilité est aussi observée lors de la réaction entre **17** et le borane BH₃.THF. En effet, cette réaction conduit à l'insertion du silylène dans la liaison B-H et à la complexation de l'isonitrile sur le bore.⁹⁶

Schéma 50 : Mise en évidence de la labilité du ligand isonitrile dans le complexe **17**

La réaction du complexe **18**, silylène stabilisé par une imine, avec la benzophénone a conduit à la formation d'un sila-oxirane penta-coordiné stable **20** (schéma 51).⁹⁷ La formation de ce composé **20** peut s'expliquer par la présence d'une orbitale σ^*_{Si-N} basse en énergie due à une liaison N-Si faible ($\Delta E_{dis} = 25,4$ kcal/mol pour $H_3N^+-SiH_2$). La même réaction effectuée avec le silicocène **14** donne un produit **21** de déaromatisation via une cyclo-addition [4+1]⁹⁸ similaire à celle observée avec les NHSi (schéma 51).

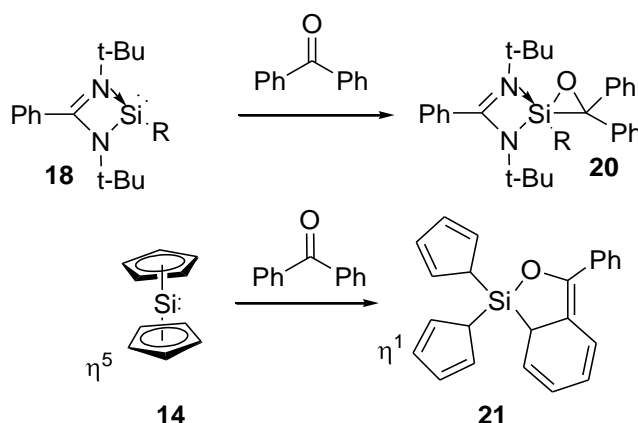


Schéma 51 : Réaction des silylènes complexés avec les dérivés carbonyles

Le complexe **19** réagit avec le diphenylacétylène pour conduire à la formation d'un dérivé trisila-cyclopentène **22** (schéma 52). Dans le produit final **22**, trois fragments de dichlorosilane sont intégrés en formant une structure cyclique à cinq chaînons.^{94a} La réaction montre une faible mais suffisante interaction entre le NHC et le silylène permettant d'effectuer des réactions typiques de ces espèces divalentes. De plus, cette réaction d'oligomérisation stœchiométriquement contrôlée ouvre des perspectives très importantes pour ces « petits silylènes réactifs » en tant que précurseurs extrêmement utiles en chimie du

silicium. En effet, ce type de réaction (oligomérisation contrôlée) n'aurait jamais pu être réalisé en utilisant des silylènes stables bien protégés stériquement.

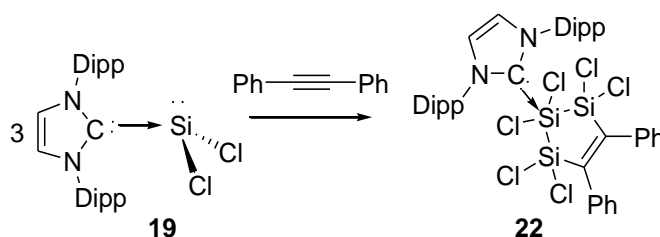


Schéma 52 : Réactivité des complexes silylène-NHC

V Conclusion

Comme nous venons de le voir, il n'existe que deux types de silylènes libres stables, les diaminosilylènes cycliques (NHSi) et le dialkylsilylène de Kira. Ceci montre indirectement la grande difficulté de stabilisation des silylènes et rend très difficile la modification des propriétés structurales et électroniques. Par contre, la stabilisation des silylènes par coordination d'un ligand de type L (**23**) permet la synthèse de silylènes sans protection stérique tout en conservant une réactivité similaire aux silylènes transitoires (schéma 53). Ce mode de stabilisation devrait fournir plus de flexibilité structurale et la réactivité du silylène pourrait être facilement modulée en changeant le type de ligand.

Bien que les phosphines soient les ligands de base de la chimie organométallique, leur utilisation dans la chimie des hétéro-éléments est extrêmement rare. Aussi, cette thèse traitera de l'utilisation des phosphines en tant que ligands stabilisants d'espèces réactives tel que les silylènes.

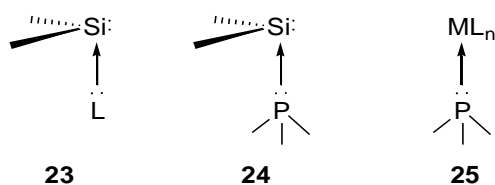


Schéma 53 : Stabilisation par des ligands de type phosphine

Références bibliographiques

- ¹ G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2130.
- ² Y. Apeloig, in *The chemistry of organic Silicon compound*, Vol 1 (Eds. S. Patai and Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, p57
- ³ A. Szabados, M. Hargittai, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 4314.
- ⁴ J. Kalcher, A. F. Sax, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1992**, 253, 287.
- ⁵ K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 537.
- ⁶ M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 114, 348.
- ⁷ M. S. Gordon, M. W. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 132, 294.
- ⁸ M. Yoshida, N. Tamaoki, *Organometallics*, **2002**, 21, 2587.
- ⁹ M. C. Holthausen, W. Koch, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 2623.
- ¹⁰ P. Jiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8622.
- ¹¹ M. S. Gordon, D. R. Gano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5421
- ¹² B. H. Boo, P. P. Gaspar, *Organometallics*, **1986**, 5, 698.
- ¹³ A. Sekiguchi, T. Tanaka, M. Ichinohe, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4962.
- ¹⁴ T. J. Drahnak, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 5427.
- ¹⁵ E. Kroke, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Organometallics*, **1995**, 14, 5695.
- ¹⁶ K. M. Welsh, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6689.
- ¹⁷ S. Tsutsui, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9955.
- ¹⁸ a) P. P. Gaspar, D. Holten, S. Konieczny, J. Y. Corey, *Acc. Chem. Res.*, **1987**, 20, 329. b) W. Ando, M. Fujita, Y. Hitoaki, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3310. c) D. B. Puranik, M. J. Fink, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5951. d) H. B. Yokelson, D. A. Siegel, A. J. Millevolte, J. Maxka, R. West, *Organometallics*, **1990**, 9, 1005.
- ¹⁹ D. Seyferth, D. Annarelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 7162.
- ²⁰ Y. Nakadaira, T. Kobayashi, T. Otsuka, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 486.
- ²¹ N. Tokitoh, H. Suzuki, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10428.
- ²² M. E. Lee, H. M. Cho, M. S. Ryu, C. H. Kim, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7732.
- ²³ G. Lee, R. West, T. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8114.

- ²⁴ P. Boudjouk, U. Samaraweera, R. Sooriyakumaran, J. Chrusciel, K. R. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1355.
- ²⁵ M. E. Lee, H. M. Cho, C. H. Kim, W. Ando, *Organometallics*, **2001**, 20, 1472.
- ²⁶ M. J. Michalczyk, M. J. Fink, D. J. DeYoung, C. W. Carlson, K. M. Welsh, R. West, *Silicon, Germanium, Tin and Lead compounds*, **1986**, 9, 75.
- ²⁷ G. R. Gillette, G. Noren, R. West, *Organometallics*, **1990**, 9, 2925.
- ²⁸ a) I. Dubois, *Can. J. Phys.*, **1968**, 46, 2485. b) D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.*, **1970**, 52, 2594.
- ²⁹ B. D. Ruzsicska, A. Jodhan, I. Safarik, O. P. Strausz, T. N. Bell, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 113, 67.
- ³⁰ J. A. Dagata, D. W. Squire, C. S. Dulcey, D. S. Y. Hsu, M. C. Lin, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 134, 151.
- ³¹ a) H. P. Reisenauer, G. Mihm, G. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 854. b) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, D. L. Littman, *Chem. Ber.*, **1984**, 117, 2369.
- ³² M. Kira, T. Maruyama, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **1993**, 1345.
- ³³ S. G. Bott, P. Marshall, P. E. Wagenseller, Y. Wang, R. T. Conlin, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 499, 11.
- ³⁴ H. Vanick, G. Raabe, M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4097.
- ³⁵ M. Yamaji, K. Hamanishi, T. Takahashi, H. Shizuka, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1994**, 81, 1.
- ³⁶ a) P. P. Gaspar in *Reactive Intermediates*, Vol. 2 (Eds. M. Jones, Jr. And R. A. Moss), Wiley, New York, **1981**, pp346. b) M. E. Lee, M. A. North, P. P. Gaspar, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **1991**, 56, 203.
- ³⁷ a) V. J. Tortorelli, J. J. Maitland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 1425. b) D. H. Pae, M. Xiao, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1281.
- ³⁸ a) Zhang S., Wagenseller P. E., Conlin R. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4278. b) Zhang S., Conlin R. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4272. c) K. L. Bobbit, P. P. Gaspar, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 499, 17. d) H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11572.

- ³⁹ a) W. Ando, M. Ikeno, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3613. b) A. Schäfer, M. Weidenbruch, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 282, 305. c) J. Heinicke, B. Gerhus, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 423, 13.
- ⁴⁰ M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2691.
- ⁴¹ A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361.
- ⁴² C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2023.
- ⁴³ R. West, J. J. Buffy, M. Haaf, T. Müller, B. Gehrhus, M. F. Lappert, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1639.
- ⁴⁴ a) B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1931. b) J. Heinicke, A. Oprea, M. K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulaszi, T. Veszpremi, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 541. c) P. Zark, A. Schäfer, A. Mitra, D. Haase, W. Saak, R. West, T. Müller, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 398. d) L. Kong, J. Zhang, H. Song, C. Cui, *Dalton Trans.*, **2009**, 5444.
- ⁴⁵ R. West, T. A. Schmedake, M. Haaf, J. Becker, T. Mueller, *Chem. Lett.*, **2001**, 68.
- ⁴⁶ T. A. Schmedake, M. Haaf, Y. Apeloig, T. Müller, S. Bukalov, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9479.
- ⁴⁷ a) W. Li, N. J. Hill, A. C. Tomasik, G. Bikzhanova, R. West, *Organometallics*, **2006**, 25, 3802. b) A. C. Tomasik, A. Mitra, R. West, *Organometallics*, **2009**, 28, 378.
- ⁴⁸ D. F. Moser, A. Naka, I. A. Guzei, T. Müller, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14730.
- ⁴⁹ B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, H. Jansen, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 811.
- ⁵⁰ D. F. Moser, T. Bosse, J. Olson, J. L. Moser, I. A. Guzei, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4186.
- ⁵¹ B. V. Timokhin, *Russ. Chem. Rev.*, **1985**, 54, 1201.
- ⁵² M. D. Su, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 374, 385.
- ⁵³ M. D. Su, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1714.
- ⁵⁴ H. Joo, M. L. McKee, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 3728.
- ⁵⁵ B. Tumanskii, P. Pine, Y. Apeloig, N. J. Hill, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7786.
- ⁵⁶ A. Naka, N. J. Hill, R. West, *Organometallics*, **2004**, 23, 6330.
- ⁵⁷ B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, H. Maciejewski, *Organometallics*, **1998**, 17, 5599.

- ⁵⁸ N. Metzler, M. Denk, *Chem. Commun.*, **1996**, 2657.
- ⁵⁹ A. Fürstner, H. Krause, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.*, **2001**, 2372.
- ⁶⁰ R. West, M. Denk, *Pure & Appl. Chem.*, **1996**, 68, 785.
- ⁶¹ B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Organometallics*, **1997**, 16, 4861.
- ⁶² B. Gehrhus, M. F. Lappert, *Polyhedron*, **1998**, 999.
- ⁶³ M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. Van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9628.
- ⁶⁴ Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Organometallics*, **2009**, 28, 1927.
- ⁶⁵ S. Yao, C. Van Wüllen, X. Sun, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 3250.
- ⁶⁶ A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3038.
- ⁶⁷ S. Yao, M. Brym, C. Van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4159.
- ⁶⁸ Y. Xiong, S. Yao, M. Driess, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 5545.
- ⁶⁹ W. Ando, M. Ikeno, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 6447.
- ⁷⁰ Y. Xiong, S. Yao, M. Brym, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4511.
- ⁷¹ a) C.H. Lee, D. S. Laitar, P. Mueller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 13802, b) T. Nickel, R. Goddard, C. Krüger, K. R. Pörschke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 879.
- ⁷² A. Meltzer, C. Präsang, C. Milsman, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 3170.
- ⁷³ A. Meltzer, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 7232.
- ⁷⁴ M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9722.
- ⁷⁵ S. Masamune, Y. Eriyama, T. Kawase, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 584.
- ⁷⁶ S. Ishida, T. Iwamoto, M. Kira, *Organometallics*, **2009**, 28, 919.
- ⁷⁷ M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, A. De Meijere, M. Fujitsuka, O. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4510.
- ⁷⁸ M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3830.
- ⁷⁹ W. Ando, K. Haglwara, A. Sekiguchi, *Organometallics*, **1987**, 6, 2270.
- ⁸⁰ a) W. Ando, Y. Hamada, A. Sekiguchi, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 5323.
- ⁸¹ S. Ishida, T. Iwamoto, M. Kira, *Organometallics*, **2010**, 29, 5526.
- ⁸² H. W. Lerner, M. Bolte, K. Schurz, N. Wiberg, G. Baum, D. Fenske, J. W. Bats, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 4998.
- ⁸³ T. Iwamoto, N. Ohnishi, Z. Gui, S. Ishida, H. Isobe, S. Maeda, K. Ohno, M. Kira, *New J. Chem.*, **2010**, 34, 1637.

- ⁸⁴ M. Denk, R. Hayashi, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10813.
- ⁸⁵ a) N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 591.
b) J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Schafer, R. Boese, *Organometallics*, **1998**, 17, 947.
- ⁸⁶ P. Arya, J. Boyer, F. Carré, R. Corriu, G. Lanneau, J. Lapasset, M. Perrot, C. Priou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1016.
- ⁸⁷ T. Iwamoto, K. Sato, S. Ishida, C. Kabuto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16914.
- ⁸⁸ P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 164.
- ⁸⁹ a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039. b) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125.
- ⁹⁰ P. Jutzi, K. Leszczynska, B. Neumann, W. W. Schoeller, H. G. Stammler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 2596.
- ⁹¹ H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 295.
- ⁹² N. Takeda, H. Suzuki, N. Tokitoh, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1456.
- ⁹³ C. W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3948.
- ⁹⁴ a) R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 5683. b) A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 5687.
- ⁹⁵ N. Takeda, H. Suzuki, N. Tokitoh, R. O. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1456.
- ⁹⁶ N. Takeda, T. Kajiwarra, N. Tokitoh, *Chem. Lett.*, **2001**, 1076.
- ⁹⁷ R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, D. Kratzert, S. Merkel, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 3952.
- ⁹⁸ P. Jutzi, D. Eikenberg, E. A. Bunte, A. Möhrke, B. Neumann, H. G. Stammler, *Organometallics*, **1996**, 15, 1930.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation des sila-ylures de phosphonium

A-INTRODUCTION

I Silylène stabilisé par un ligand de type phosphine (sila-ylure de phosphonium)

Les complexes de silylènes avec un ligand de type phosphine peuvent être considérés comme des sila-ylures de phosphonium qui sont les analogues lourds des ylures de phosphonium bien connus (réactifs de Wittig). Contrairement aux ylures de phosphonium¹ stables dont l'importance en chimie organique² et organométallique³ n'est plus à démontrer, les sila-ylures ne sont que des intermédiaires réactionnels qui n'ont été que très peu étudiés (schéma 1).

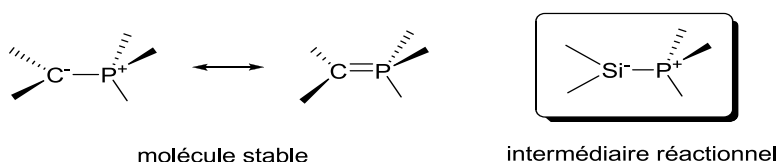


Schéma 1 : Ylure et sila-ylure de phosphonium

Ils ont été postulés comme intermédiaire pour la première fois en 1978⁴ par l'équipe de Seyferth pour expliquer la formation de dioxadisila-cyclohexane **II** via la cyclo-addition [2+1] d'un silylène transitoire avec une cétone en présence de phosphine (schéma 2).

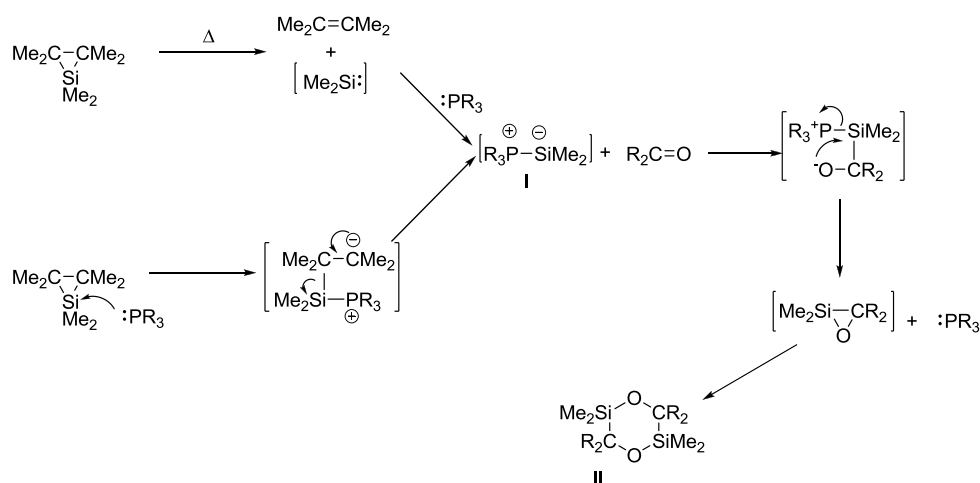


Schéma 2 : Premier sila-ylure de phosphonium postulé

La formation du sila-ylure **I** comme intermédiaire réactionnel a été suggérée par le rôle catalytique de la phosphine. En effet, en l'absence de phosphine, on observe une réaction totalement différente conduisant à la formation d'un éther d'énol silicié **III** (schéma 3).⁵

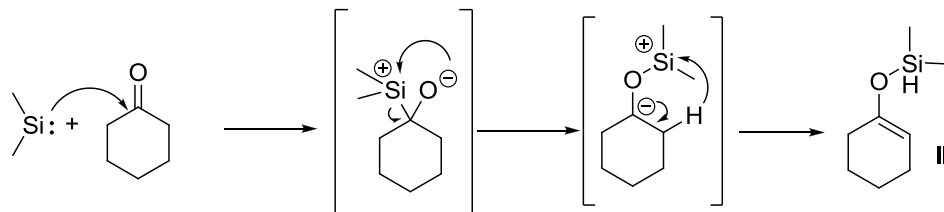


Schéma 3 : Réaction sans phosphine : formation de l'éther d'énol silicié **III**

Récemment l'équipe de Tamao a synthétisé un sila-ylure de phosphonium⁶ transitoire **V** par défluoro-silylation d'un silane pentavalent **IV**. Les auteurs postulent que cet intermédiaire présente un comportement d'espèce α,β -ambiphile, similairement aux analogues carbonés. Ainsi, il réagit avec le diphenylacétylène, formellement, via une cyclo-addition [2+2] pour donner un hétérocycle **VI** avec un centre phosphoré penta-coordiné. Cette molécule se stabilise par un réarrangement de type « ligand coupling »⁷ pour s'isomériser en une phosphine cyclique à sept chaînons **VII** (schéma 4).

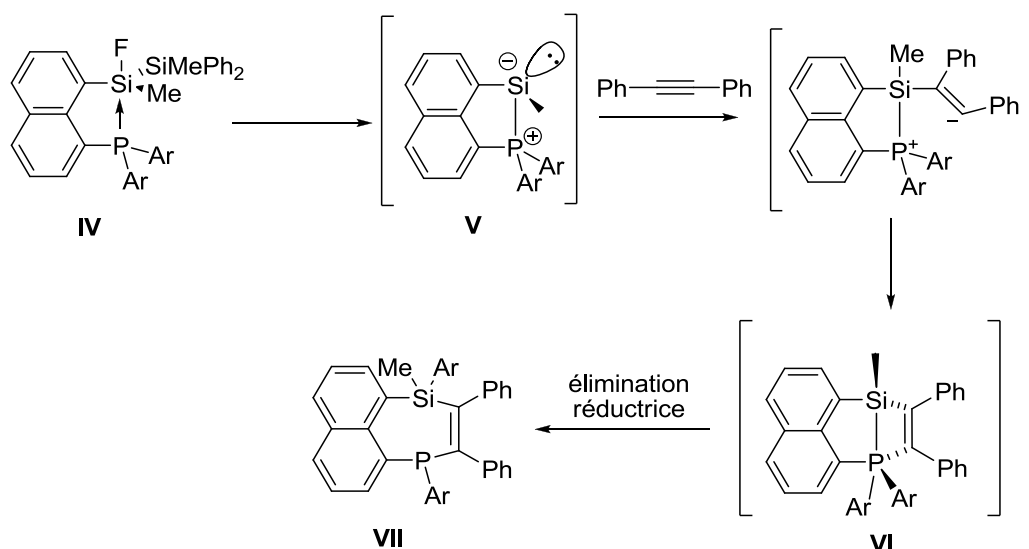


Schéma 4 : Réaction du sila-ylure de phosphonium sur le diphenylacétylène

Le sila-ylure **VIII** formé par réaction entre le dimésitylsilylène et la tributylphosphine a été détecté par spectroscopie UV ($\lambda_{\text{max}} = 338 \text{ nm}$) dans une matrice d'hydrocarbures maintenue à 77K (schéma 5).⁸

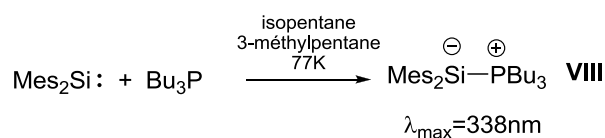


Schéma 5 : Détection UV d'un sila-ylure de phosphonium

A ce jour, aucun sila-ylure de phosphonium n'a été isolé, principalement à cause de l'énergie de dissociation très faible menant au silylène et à la phosphine correspondante (schéma 6).⁹ Ainsi, les calculs sur les énergies de dissociation des sila-ylures avec des ligands différents montrent la fragilité de la liaison (P-Si, S-Si, N-Si) par rapport aux homologues carbonés (P-C, S-C, N-C) (schéma 6).

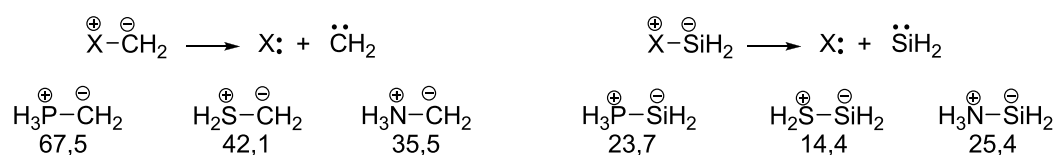


Schéma 6 : Energies de dissociation calculées (kcal/mol) des ylures et sila-ylures (MP2/aug-cc-pVTZ)

Afin d'augmenter la stabilité de ces composés, nous avons envisagé, comme Tamao, d'inclure la fonction sila-ylure dans une structure cyclique rigide connectant les centres phosphorés et siliciés. De plus, une stabilisation cinétique, en introduisant des substituants encombrés pourrait être envisagée pour mieux protéger la fonction sila-ylure.

B- RESULTATS ET DISCUSSION

I Stratégie de synthèse

Comme précurseur du sila-ylure de phosphonium cyclique **B**, nous avons choisi le phosphino-dichlorosilane **A** qui pourrait par déshalogénation réductrice conduire au composé **B**. Ce précurseur **A** devrait être facilement synthétisé, à partir de l'imine dérivée de la norbornanone, par greffages successifs des fragments phosphoré et silicié par action d'une base suivie de l'addition de dérivés chlorés (chlorophosphine, trichlorosilane) (schéma 7). A cause de la structure bicyclique du norbornadiène (protons en tête de pont non-acides), on peut espérer une bonne régiosélectivité de la déprotonation de l'imine ainsi qu'une stabilité importante du produit final **B** vis-à-vis de l'isomérisation par tautomérisation. Cette voie de synthèse très simple nous laisse entrevoir une variation structurale aisée du précurseur par changement des réactifs phosphorés et siliciés.

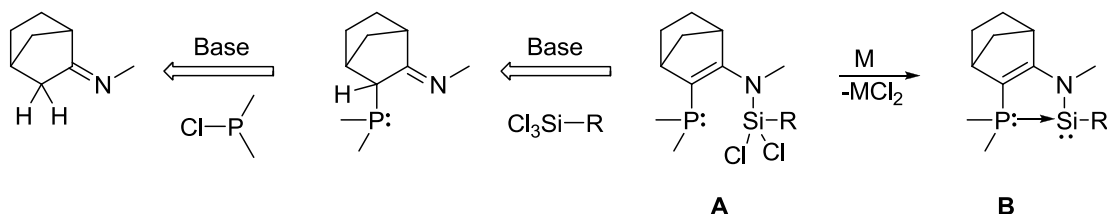
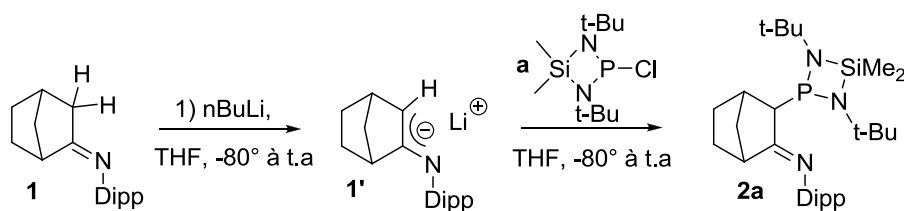


Schéma 7 : Stratégie de synthèse

II Synthèse des précurseurs

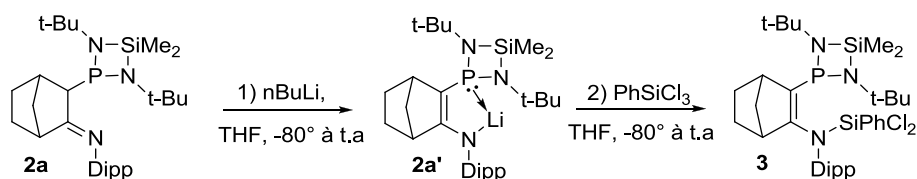
II-1) Synthèse des phosphino-*N*-silyl-énamines

La phosphino-imine **2a** est obtenue par greffage en position α de l'imine d'une diamino phosphine. Pour cela, on fait réagir la chlorophosphine **a**^{10,11} avec l'imine lithiée **1'** générée par déprotonation de l'imine **1** au moyen de *n*BuLi (schéma 8).

Schéma 8 : Synthèse de la phosphino-imine **2a**

Le spectre RMN ^{31}P montre un seul signal avec un déplacement chimique fortement blindé à 148,2 ppm par rapport à la chlorophosphine **a** (212,3 ppm). Les RMN ^{13}C et ^1H confirment la synthèse de cette phosphino-imine **2a** de façon sélective par la présence de signaux avec de larges constantes de couplage J_{PC} et J_{PH} pour le CH au pied du phosphore (66,4 ppm, $J_{\text{PC}} = 60,1$ Hz en ^{13}C et 1,5 ppm, $J_{\text{PH}} = 9,8$ Hz en ^1H).

Contrairement au greffage du fragment phosphoré qui se fait sélectivement sur le carbone en α de l'imine, la réaction suivante de l'imine lithiée **2a'** avec le trichlorophénylsilane conduit à une *N*-silylation sélective pour donner la phosphino-*N*-silyl-énamine **3** (schéma 9).

Schéma 9: Synthèse de la phosphino-*N*-silyl-énamine **3**

La formation du composé **3** est confirmée par RMN ^{13}C qui montre la disparition des signaux PCH (66,4 ppm, $J_{\text{PC}} = 60,1$ Hz) et de l'imine (180,6 ppm, $J_{\text{PC}} = 10,4$ Hz), et l'apparition de deux nouveaux doublets dans la région typique des énamines (159,4 ppm, $J_{\text{PC}} = 24,7$ Hz et 127,1 ppm, $J_{\text{PC}} = 60,8$ Hz).

La structure de **3**, obtenue par diffraction des rayons-X, montre que la molécule est pré-organisée pour la cyclisation avec une quasi planéarité du fragment P-C-C-N-Si (déviations maximales de 15,7°, figure 1). On note également une structure bipyramide trigonale autour de l'atome de silicium avec les atomes de phosphore et de chlore en position apicale, ce qui se traduit par une géométrie linéaire du fragment P-Si-Cl (177,7°). La longue distance Si-P de 3,49 Å ainsi que l'absence de constante de couplage J_{PSi} en RMN ^{29}Si suggère une très faible interaction entre la phosphine et le dichlorosilane contrairement au produit de Tamao (figure 1, à droite) qui montre une distance P-Si plus courte de 2,98 Å, induisant une constante de couplage $J_{\text{PSi}} = 15$ Hz.

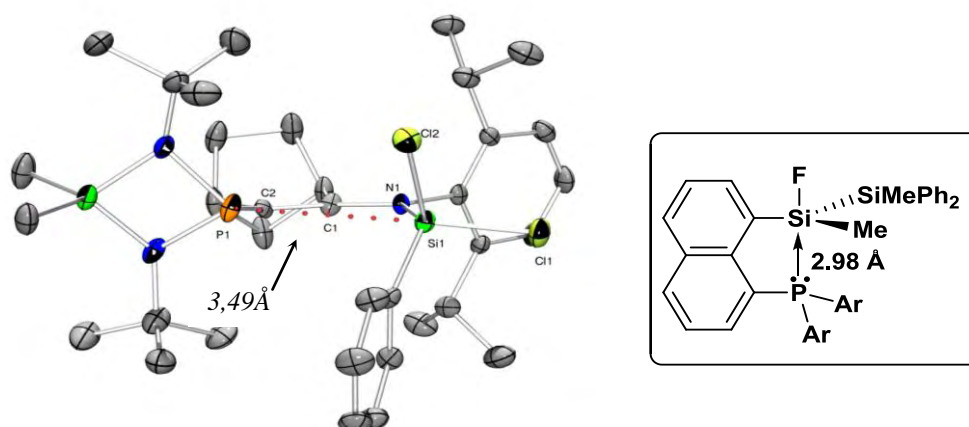


Figure 1 : Structure moléculaire de la phosphino-*N*-silyl-énamine **3**. Longueurs de liaison (Å) et angles(°) :
P-Si: 3,493; Si-N1: 1,740; N1-C1 : 1,449 ; C1-C2 : 1,344 ; P-C2 : 1,863.
P-C2-C1 : 129,68 ; C2-C1-N1 : 131,43 ; C1-N1-Si : 125,54 ; P-Si-Cl1 : 177,7

L'analyse par diffraction des rayons-X de cristaux de la phosphino-*N*-silyl-énamine **4** obtenue en remplaçant la chlorophosphine **a** par une chlorophosphine cyclique à cinq chaînons **b**, présente des fragments siliciés et phosphorés dans des directions opposées (figure 2). Cependant, compte tenu de la libre rotation autour de la liaison C2-N1, on peut également envisager dans ce cas la formation d'un sila-ylure impliquant une interaction entre les atomes de phosphore et de silicium.

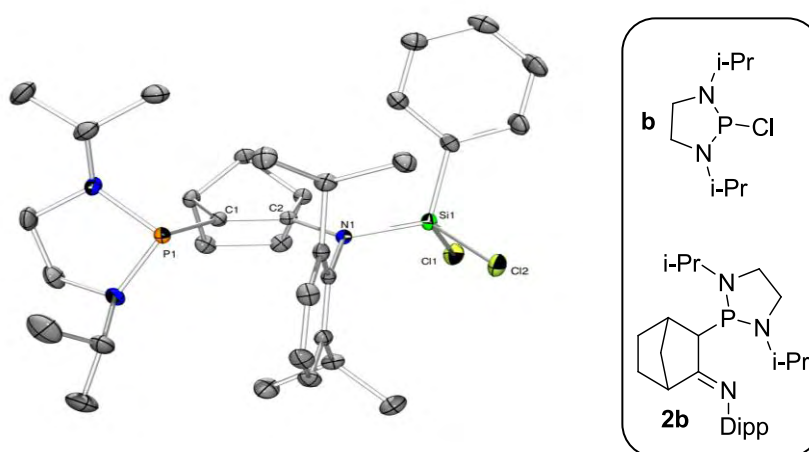


Figure 2 : Structure moléculaire de la phosphino-*N*-silyl-énamine **4**. Longueurs de liaison (Å) et angles(°) :
Si-N1: 1,721; N1-C2 : 1,417 ; C1-C2 : 1,356 ; P-C1 : 1,820.
P-C1-C2 : 130,61 ; C1-C2-N1 : 131,53 ; C1-N1-Si : 121,57

III Synthèse des sila-ylures

III-1) Synthèse du sila-ylure 5

La réduction du phosphino-dichlorosilane **3** par le magnésium métallique en quantité stœchiométrique conduit, après une nuit de réaction à température ambiante, au sila-ylure de phosphonium désiré **5** de façon sélective (schéma 10). Ce produit est stable dans des conditions inertes et peut être isolé aisément par cristallisation dans le pentane à -30°C (Rdt = 65 %, cristaux jaunes pâles).

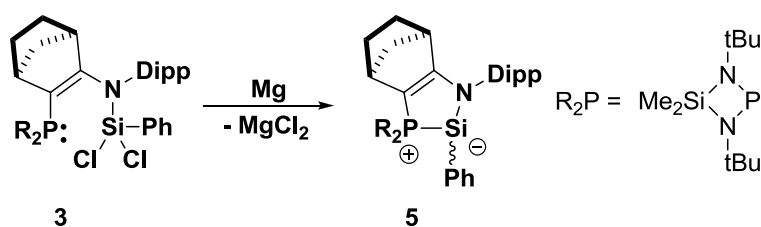


Schéma 10 : Synthèse du sila-ylure de phosphonium **5**

La RMN ^{31}P montre un signal à champ fort (73,5 ppm) par rapport au précurseur dichloré (112,6 ppm). La présence de satellites indique un couplage entre le silicium et le phosphore (3 %, $J_{\text{PSi}} = 181,3$ Hz) (figure 3).

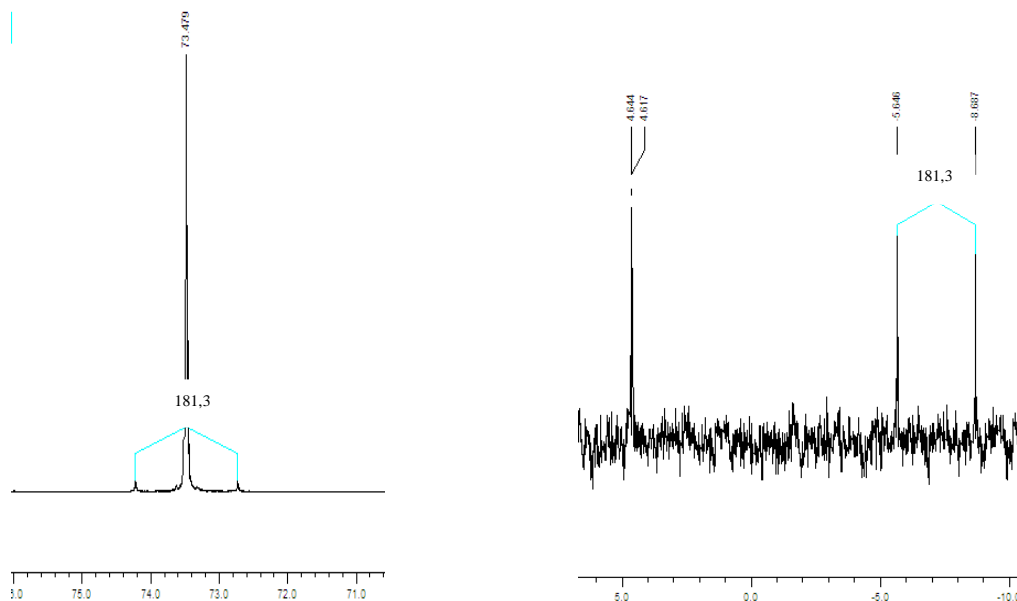


Figure 3 : Spectres RMN ^{31}P (121 MHz) et ^{29}Si (79 MHz) de **5** dans C_6D_6

La même constante de couplage a été observée en RMN ^{29}Si [-7,2 ppm ($^1J_{\text{PSi}} = 181,3$ Hz)] (figure 3). Cette grande constante de couplage phosphore-silicium est en accord avec une interaction directe P-Si.

La structure de **5**, à l'état solide, montre un fragment phosphoré tétra-coordiné et un fragment silicié tri-coordiné avec une distance Si-P de 2,32 Å, ce qui confirme sans ambiguïté la formation de la fonction sila-ylure de phosphonium. Cette liaison est plus longue qu'une double liaison (2,05-2,09 Å)¹² mais comparable à une simple (2,29-2,31 Å) comme observé pour le cation tétrakis(triméthylsilyl)phosphonium (figure 4).¹³ De plus, le centre silicié tri-coordiné est fortement pyramidalisé ($\Sigma\text{Si}_\alpha = 297,8^\circ$). Ces résultats indiquent une faible interaction- π entre le phosphore et le silicium, ce qui est très différent des ylures classiques carbonés.

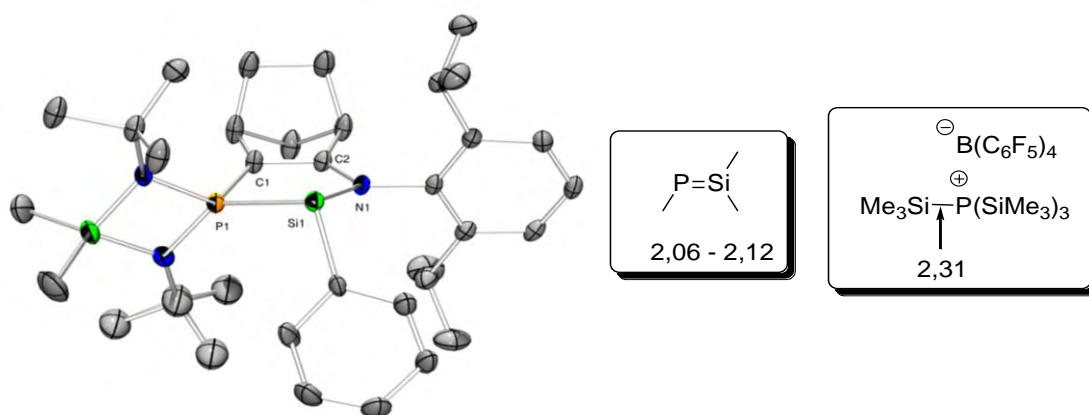


Figure 4 : Structure moléculaire du sila-ylure **5**. Longueurs de liaison (Å) et angles ($^\circ$) :
P-Si : 2,319 ; Si-N : 1,846 ; P-C1 : 1,729 ; N-C2 : 1,348 ; C1-C2 : 1,389
C2-P-Si : 91,15 ; C1-C2-P : 116,00 ; N-C1-C2 : 124,10 ; C1-N-Si : 112,79 ; N-Si-P : 189,02.

Les longueurs de liaison dans le cycle à cinq chaînons comparées à celles du précurseur dichloré **3** indiquent une délocalisation des électrons π de l'énamine vers le centre phosphonium, ce qui doit augmenter la densité électronique du centre phosphoré et donc favoriser la coordination de la phosphine sur le silicium (schéma 11).

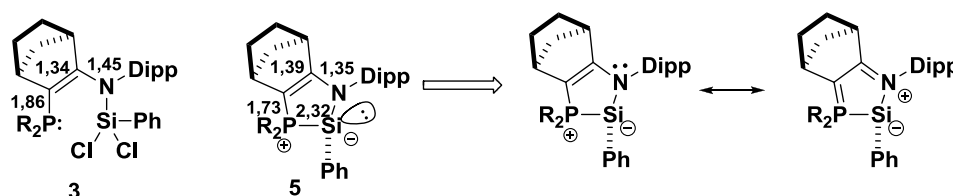


Schéma 11: Délocalisation des électrons π dans le cycle à 5 chaînons de **5**

III-2) Synthèse du sila-ylure 6

Le sila-ylure **6** est obtenu par réduction du phosphino-dichlorosilane **4** qui présente un groupement phosphino moins volumineux que celui du dérivé **3**. La réduction est effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que pour **5** (schéma 12). Le sila-ylure **6** obtenu est stable sous atmosphère inerte et a pu être isolé par cristallisation dans le pentane à -30°C (Rdt = 73,6 %, cristaux jaunes pâles).

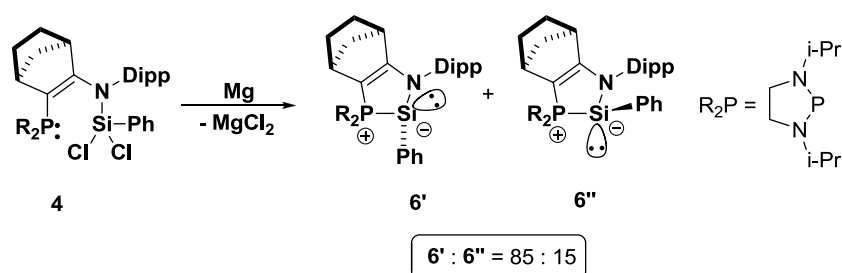


Schéma 12 : Synthèse du sila-ylure **6**

Le sila-ylure **6** est obtenu sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères (**6'** et **6''**) dans des proportions de 85/15, comme indiqué par les deux systèmes de signaux dans des zones similaires en RMN ^{31}P , ^{29}Si , et ^{13}C . Ceci est dû à la présence des centres chiraux sur l'atome de silicium pyramidal et sur le fragment norbornène (schéma 12).

La RMN ^{31}P montre deux signaux à 70,4 et 68,0 ppm avec des constantes de couplage J_{PSi} respectives de 156,6 et 140,7 Hz. Ces constantes de couplage sont également observées en RMN ^{29}Si [-14,0 ppm ($^1J_{\text{PSi}} = 140,6$ Hz) et -17,6 ppm ($^1J_{\text{PSi}} = 156,6$ Hz)] et sont en accord avec une connectivité directe P-Si (figure 5).

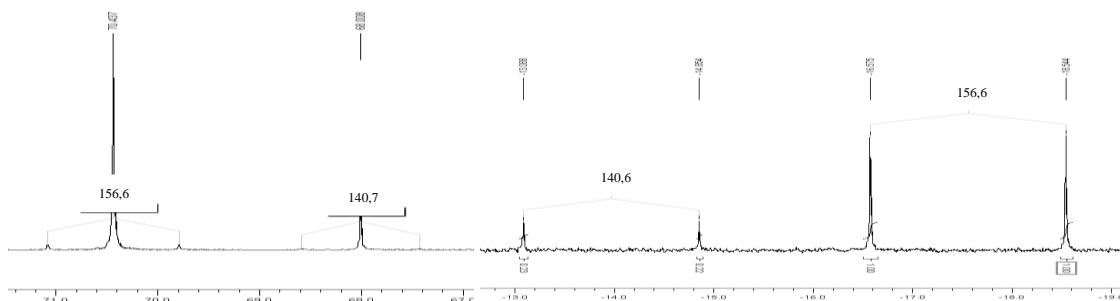


Figure 5 : Données RMN ^{31}P (121 MHz) et ^{29}Si (79 MHz) de **6** dans C_6D_6

La structure obtenue par diffraction des rayons-X de l'un des diastéréoisomères de **6** montre, comme pour le sila-ylure **5**, un fragment phosphoré tétra-coordonné et un centre silicié tri-coordonné avec une distance Si-P de 2,304 Å, ce qui confirme la formation de la fonction sila-ylure (figure 6). Le centre silicié tri-coordonné est lui aussi fortement pyramidalisé avec une somme des angles autour de l'atome de silicium de 298,8°. Là encore, les données analytiques indiquent une faible interaction- π entre le phosphore et le silicium ce qui est confirmée par un ordre de liaison de Wiberg¹⁴ très faible de 0,856.

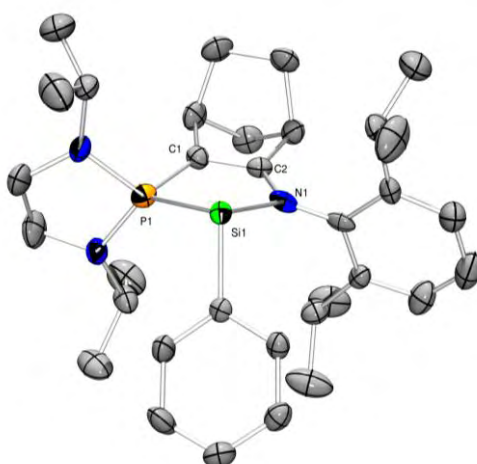
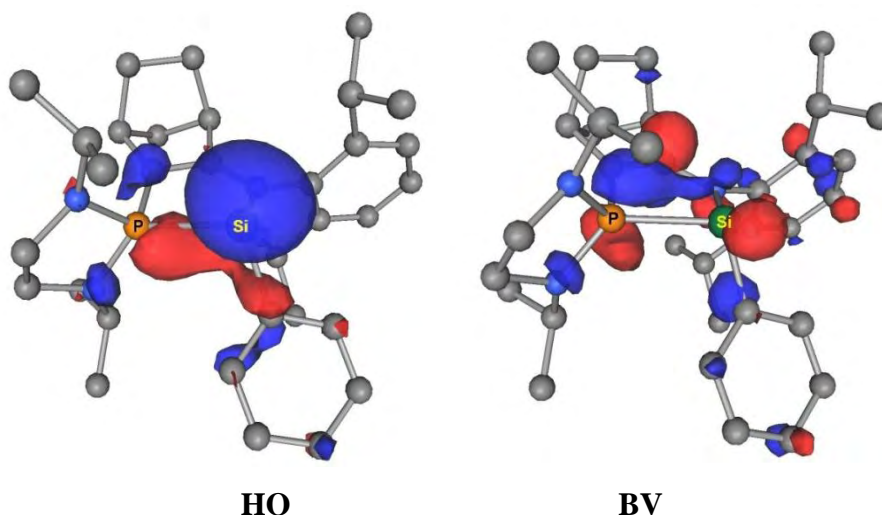


Figure 6 : Structure moléculaire du sila-ylure **6**. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) :
 P1-Si1 : 2,304 ; Si1-N1 : 1,846 ; P1-C2 : 1,731 ; C1-C2 : 1,381 ; C1-N1 : 1,351.
 N1-Si1-C16 : 104,12 ; C16-Si1-P1 : 106,23 ; C16-P1-Si1 : 92,34 ; N1-Si1-P1 : 88,35.

Les calculs théoriques effectués par le Pr. Cossio à l'université du Pays Basque en Espagne sur la molécule **6** montrent une HO de haute énergie (-4,4 eV) centrée sur le Si^(III). Cette énergie est plus proche de celle des mono et diamino carbènes (-3,69 à -5,2 eV),¹⁵ qui sont des nucléophiles forts, que de celles des silylènes transitoires tel que Me₂Si (-9,92eV),¹⁶ plutôt électrophiles. La BV est quant à elle formée par la combinaison des deux orbitales anti-liantes du phosphore et du silicium (σ^*_{Si} et σ^*_{P}) (figure 7).

Figure 7 : Orbitales frontières du sila-ylure **6** (B3LYP/6-31G)

IV Modifications structurales des sila-ylures

IV-1) Réduction de phosphino-*N*-silyl-énamines présentant un groupement alkyl- ou aryl-phosphine

De nouvelles phosphino-*N*-silyl-énamines **7** et **8** ont été préparées selon le même procédé de synthèse que celui employé pour **3** et **4**, en remplaçant le groupement diamino-phosphoré cyclique à quatre ou cinq chaînons par des alkyl- ou aryl-phosphines (di-*tert*-butyle et di-phényle). Ces phosphino-*N*-silyl-énamines **7** et **8** ont été totalement caractérisées par spectroscopie RMN et montrent principalement en RMN ^{31}P un signal à haut champ ($-4,5$ et $-28,9$ ppm) comparé au phosphino-*N*-silyl-énamines **3** et **4** ($112,6$ et $90,4$ ppm).

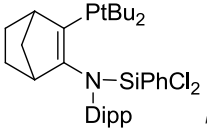
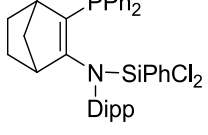
	 7	 8
RMN ^{31}P	$-4,5$ ppm	$-28,9$ ppm
RMN ^{29}Si	$-25,2$ ppm	$-17,0$ ppm

Tableau 1 : Phosphino-*N*-silyl-énamines **7** et **8**

La structure obtenue par diffraction des rayons-X du composé **7** montre comme pour **3** une molécule pré-organisée pour la cyclisation avec une quasi planéarité du fragment P-C-C-N-Si

(déviation maximale de $7,5^\circ$ figure 8). On note également une structure bipyramide trigonale autour de l'atome de silicium avec les atomes de phosphore et de chlore en position apicale (P-Si-Cl : $176,5^\circ$). Malgré une distance Si-P légèrement plus courte que celle de **3** ($3,31 \text{ \AA}$ contre $3,49 \text{ \AA}$), aucune constante de couplage J_{PSi} n'est observée en RMN ^{29}Si ce qui suggère là aussi une très faible interaction entre la phosphine et le dichlorosilane.

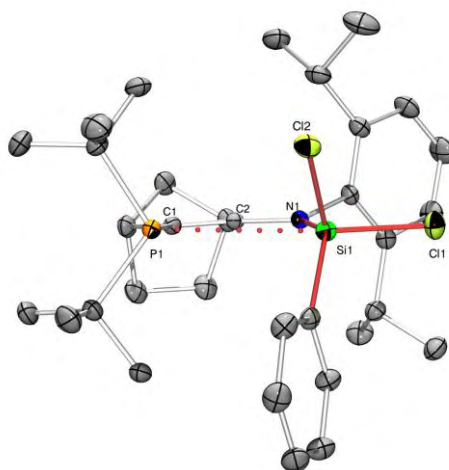


Figure 8 : Structure moléculaire de la phosphino-*N*-silyl-énamine **7**.

Longueurs de liaison (\AA) et angles ($^\circ$) :

P-Si : 3,309 ; Si-N : 1,747 ; N-C2 : 1,424 ; C1-C2 : 1,357 ; P-C1 : 1,803.

P-C1-C2 : 123,82 ; C1-C2-N : 132,17 ; C2-N-Si : 128,75 ; P-Si-Cl : $176,46^\circ$

La réduction de **7** par un équivalent de magnésium n'est pas sélective et conduit majoritairement à la formation du sila-ylure **9** sous la forme des deux diastéréoisomères (**9'** et **9''** = 1 : 1) et d'un silane **10** (schéma 13).

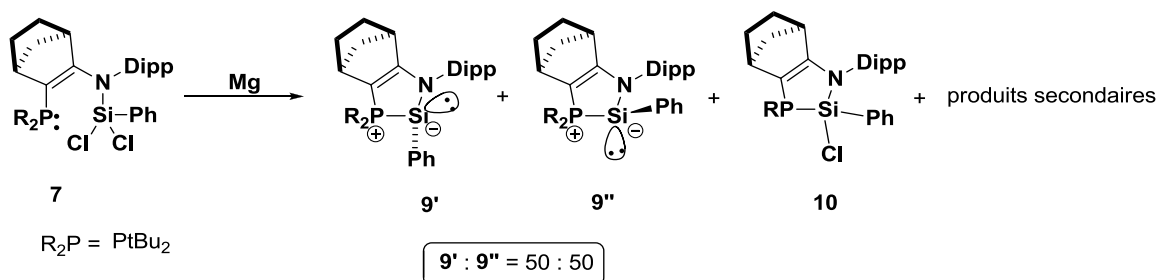


Schéma 13: Réduction de la phosphino-*N*-silyl-énamine **7**

Les déplacements chimiques (30,0 et 26,1 ppm) en RMN ^{31}P dans des zones typiques pour un P(IV) et les larges constantes de couplage P-Si ($^1J_{\text{SiP}} = 194,8$ et $178,6 \text{ Hz}$), similaires à celles observées pour les sila-ylures **5** et **6**, indiquent la formation de la fonction sila-ylure de phosphonium. Cependant toutes les tentatives de purification des sila-ylures **9'** et **9''** ont

échoué. Seulement le silane **10** a été isolé du mélange réactionnel par cristallisation à -30°C dans le pentane et entièrement caractérisé en solution ainsi qu'à l'état solide.

La RMN ^{31}P de **10** montre un signal à $-75,7$ ppm dans la région typique pour des di-alkyl-silyl-phosphines¹⁷ ce qui est en accord avec la perte d'un groupement *tert*-butyle. La constante de couplage P-Si ($J_{\text{PSi}} = 51,8$ Hz) est de l'ordre de grandeur de celles observées pour des dérivés P(III)-Si.¹⁸ La présence d'un seul groupement *tert*-butyle dans la molécule est confirmée par la présence d'un seul signal en RMN ^{13}C ($32,7$ ppm, d, $J_{\text{PC}} = 21$ Hz) et en RMN ^1H ($1,23$ ppm, d, $J_{\text{PH}} = 13,8$ Hz). L'analyse par diffraction des rayons-X confirme sans ambiguïté la formation du silane **10** (figure 8).

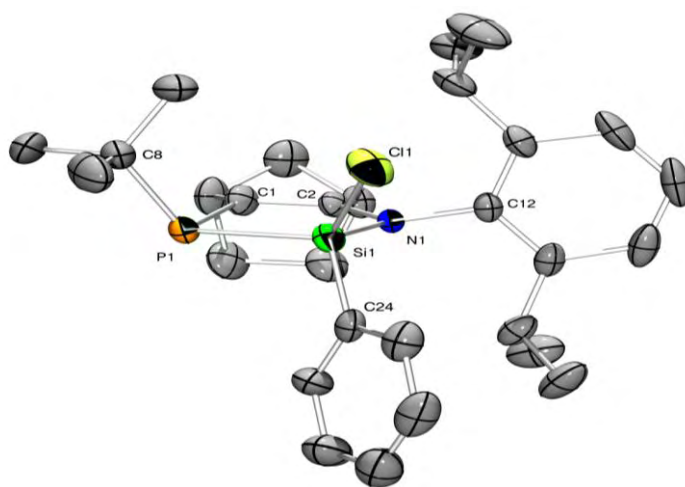


Figure 8 : Structure moléculaire du silane **10**. Longueurs de liaison (Å) et angles ($^{\circ}$) :
 P1-Si1 : 2,277 ; Si1-N1 : 1,759 ; P1-Cl1 : 1,791 ; C1-C2 : 1,367 ; C2-N1 : 1,403 ; Si-Cl : 2,074.
 N1-Si1-C2 : 113,06 ; Cl-Si1-P1 : 119,793 ; C1-P1-Si1 : 88,61 ; N1-Si1-P1 : 95,83 $^{\circ}$.

La réduction de la phosphino-*N*-silyl-énamine **8** par le magnésium conduit à la formation du sila-ylure **11** et de produits secondaires ce qui montre là aussi une non sélectivité de la réaction (Schéma 14).

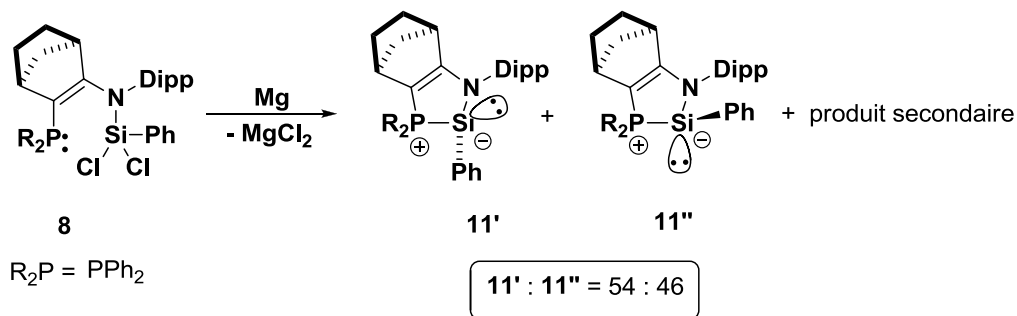


Schéma 14 : Synthèse du sila-ylure **11**

Le sila-ylure **11** est caractérisé en RMN ^{31}P par deux signaux à 5,9 et $-7,7$ ppm qui indiquent la présence d'un couple de diastéréoisomères et les grandes constantes de couplage J_{PSi} de 142,2 et 149,9 Hz confirment la connectivité P-Si. Cependant le composé **11** n'est pas stable et se dégrade rapidement. Cette dégradation se traduit en RMN ^{31}P par la disparition progressive des signaux à 5,9 et $-7,7$ ppm et l'augmentation des signaux à $-40,8$ et $-110,6$ ppm correspondant aux sous-produits. Cette instabilité peut être expliquée par une déstabilisation du phosphonium par les effets électro-attracteurs des phényles.

IV-2) Réduction de dérivés trichlorosilanes : synthèse des sila-ylures de phosphore avec une fonction Si(II)-Cl

Les phosphino-*N*-silyl-énamines avec un groupement trichlorosilane (**12** et **13**) ont été synthétisées par la même voie de synthèse que pour les autres phosphino-*N*-silyl-énamines et ont été caractérisées par RMN (tableau 2). On remarque que le composé **13** présente en RMN ^{29}Si un déplacement chimique à champ très fort ($-103,3$ ppm) avec une grande constante de couplage J_{PSi} de 285,5 Hz, très différente de celle observée pour le phosphino-trichlorosilane **12** ($\delta = -47,0$ ppm, $J_{\text{PSi}} = 50,0$ Hz). Ceci indique que la structure **13** présente un silicium penta-coordiné avec une liaison P-Si.

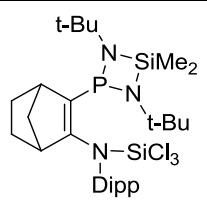
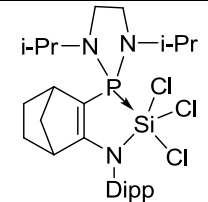
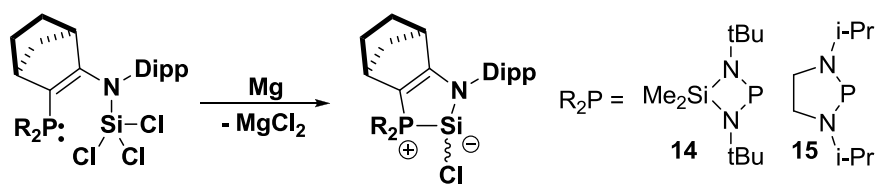
	 <p style="text-align: center;">12</p>	 <p style="text-align: center;">13</p>
RMN ^{31}P	95,6 ppm	38,4 ppm
RMN ^{29}Si	-47 ppm	-103,3 ppm

Tableau 2 : Données spectroscopiques des phosphino-*N*-trichlorosilyl-énamines **12** et **13**

La réduction des dérivés trichlorosilanes (**12**, **13**) par le magnésium métallique conduit aux sila-ylures correspondants (**14**, **15**) avec une fonction Si(II)-Cl. De façon surprenante, la réaction est sélective et aucun produit de sur-réduction n'a été observé (schéma 15).

Schéma 15 : Synthèse des sila-ylures **14** et **15**

Les composés **14** et **15** se présentent sous la forme de couples de diastéréoisomères dans des proportions respectives de 72/28 et 64/36 comme observé en RMN ^{31}P [**14** : 75,2-74,3 et **15** : 64,8-57,0 ppm]. Ces résultats montrent que pour s'affranchir de la présence de diastéréoisomères il est nécessaire d'introduire des groupements suffisamment volumineux. En effet, la contrainte stérique va alors discriminer une position et favoriser l'obtention du diastéréoisomère le plus stable.

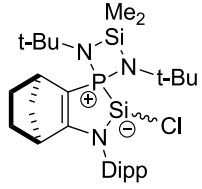
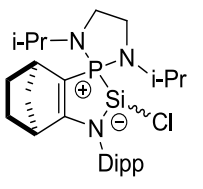
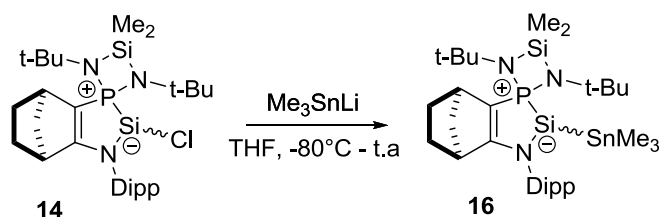
	 <p style="text-align: center;">14</p>	 <p style="text-align: center;">15</p>
RMN ^{31}P	75,2 ppm ($J_{\text{PSi}} = 210,9 \text{ Hz}$) 74,3 ppm ($J_{\text{PSi}} = 206,0 \text{ Hz}$)	64,8 ppm ($J_{\text{PSi}} = 176,7 \text{ Hz}$) 57,0 ppm ($J_{\text{PSi}} = 166,5 \text{ Hz}$)
RMN ^{29}Si	-10,5 ppm ($J_{\text{PSi}} = 211,0 \text{ Hz}$)	2,6 ppm ($J_{\text{PSi}} = 166,2 \text{ Hz}$) -8,0 ppm ($J_{\text{PSi}} = 176,8 \text{ Hz}$)

Tableau 3 : Sila-ylures avec une fonction Si(II)-Cl

Ces sila-ylures présentent un intérêt majeur comme outil de synthèse. En effet, la présence de la fonction Si-Cl devrait permettre l'incorporation de nouveaux substituants sur l'atome de silicium par simple substitution nucléophile. Afin d'étudier l'influence des substituants sur la géométrie du sila-ylure, nous avons choisi un nucléophile fortement électropositif. L'introduction de substituants électropositifs et stériquement volumineux devrait rendre le centre silicié moins pyramidal¹⁹ et favoriser ainsi l'interaction- π Si-P. Pour cela, nous avons synthétisé le sila-ylure **16** avec le groupement triméthylstannane, qui a été introduit en utilisant le sel de lithium correspondant (schéma 16).

Schéma 16 : Synthèse du sila-ylure **16**

La RMN ^{31}P donne un signal unique légèrement déblindé par rapport aux sila-ylures déjà synthétisés à 87,1 ppm avec deux larges constantes de couplage J_{PSi} de 190,4 Hz et J_{PSn} de 81,2 Hz. Seule la constante J_{PSi} a été observée en RMN ^{29}Si . La RMN ^{119}Sn présente un signal large sous forme de doublet à $-104,7$ ppm caractéristique des liaisons Si-Sn avec une constante de couplage J_{PSn} de 81,2 Hz. Cependant, ce signal large ne nous permet pas de visualiser le couplage Si-Sn.

L'analyse par diffraction des rayons-X confirme sans ambiguïté la formation de **16**. On note une liaison Si-P de 2,305 Å comparable à celle obtenue pour **6** (2,304 Å) et une liaison Si-Sn de 2,612 Å qui est dans la gamme des liaisons simples (2,60 Å)²⁰. Par contre, le centre silicié est légèrement moins pyramidalisé ($\Sigma\text{Si}_\alpha = 306,6^\circ$) que celui de **6** ($\Sigma\text{Si}_\alpha = 298,8^\circ$). Cependant, ces données montrent clairement que malgré l'introduction d'un groupement électropositif, l'interaction- π entre la paire libre du silicium et la σ^* du phosphore ou celle de l'étain reste faible, probablement à cause du fort encombrement stérique (figure 9).

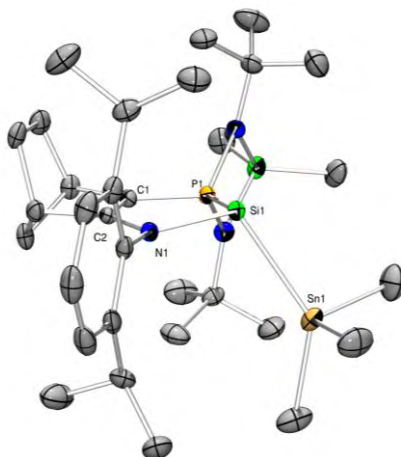
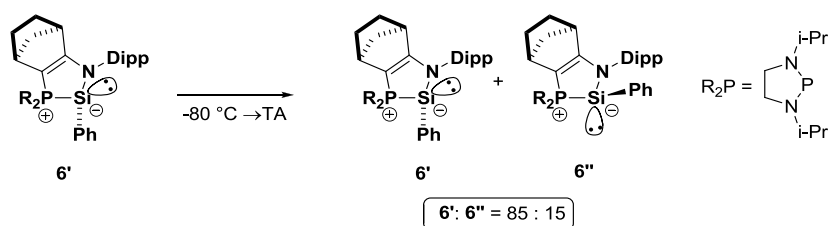


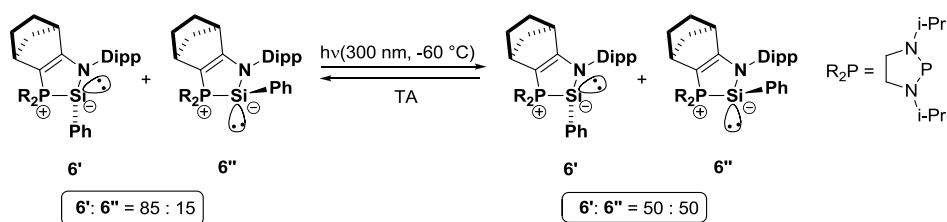
Figure 9 : Structure moléculaire de **16**. Longueurs de liaison (Å) et angles ($^\circ$) :
 P1-Si1 : 2,305 ; Si1-N1 : 1,848 ; P1-C1 : 1,723 ; C1-C2 : 1,385 ; C2-N1 : 1,377 ; Si1-Sn : 2,612.
 N1-Si1-Sn : 112,76 ; Sn-Si1-P1 : 105,0 ; N1-Si1-P1 : 88,80.

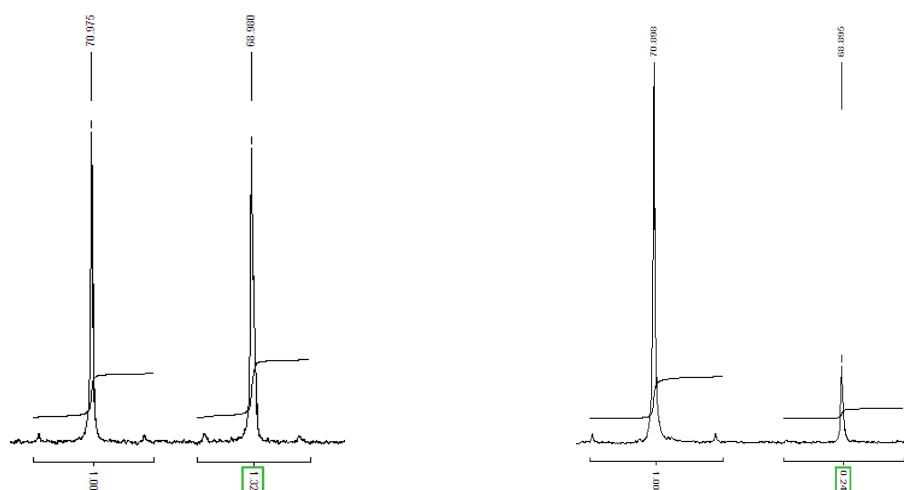
V- Isomérisation par inversion autour du centre silicié pyramidal

La RMN ^{31}P d'une solution dans laquelle des cristaux du sila-ylure **6** ont été solubilisés à froid ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) montre un signal unique (70,4 ppm) qui correspond à **6'**. Ceci prouve que la cristallisation du diastéréoisomère **6'** est sélective. Une remontée en température de la solution de **6'** conduit à la formation du mélange des deux diastéréomères **6'** et **6''** dans les mêmes proportions (85:15) que celles observées dans le mélange réactionnel (schéma 17). Ceci a été confirmé par le suivi de l'évolution du spectre en RMN ^{31}P en fonction de la température, qui montre l'apparition et l'augmentation progressive du signal de **6''**. Ce résultat confirme l'inversion relativement rapide du centre silicié tri-coordonné et montre que les proportions 85 :15 entre **6'** et **6''** sont dominées par la thermodynamique. Cette inversion se fait donc presque librement à température ambiante ce qui suggère une faible barrière énergétique d'inversion comparée à celle des phosphines (ca 30 kcal/mol) ainsi qu'un faible écart énergétique entre les deux configurations.

Schéma 17 : Isomérisation du sila-ylure **6'**

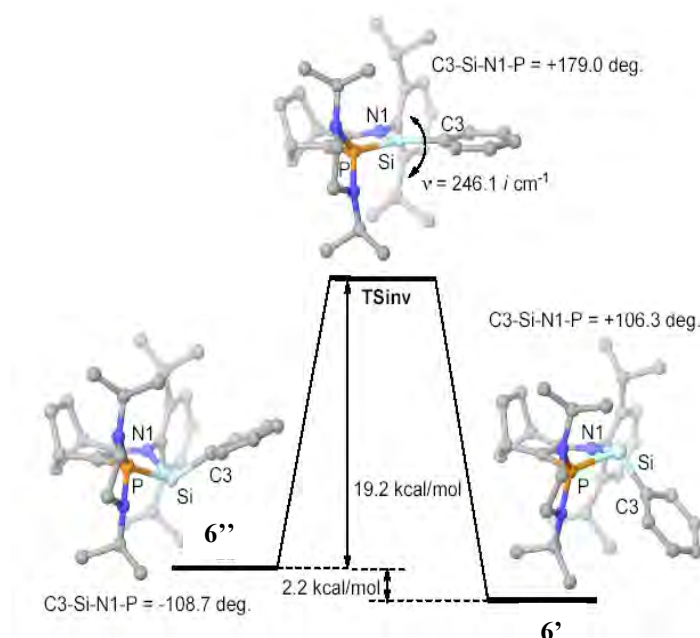
La photolyse ($\lambda = 300\text{ nm}$) pendant quatre jours dans le pentane à basse température ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) permet de modifier les proportions des deux diastéréoisomères qui passent de 85/15 à 50/50, ce qui démontre que la photolyse induit l'isomérisation par inversion du centre silicié tri-coordonné. Après une heure à température ambiante, en l'absence d'irradiation, on revient aux proportions initiales (schéma 18 et figure 10).

Schéma 18 : Photolyse de **6** à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et retour à TA.

Figure 10: Après photolyse (300 nm) à -60°C

1h après retour à température ambiante

Des calculs théoriques montrent que l'isomérisation de **6'** en **6''** se fait par une planéarisation du silicium (19,2 kcal/mol) et non par dissociation de la liaison P-Si (23,7 kcal/mol pour $\text{H}_3\text{P}^+-\text{SiH}_2$) (schéma 19). De plus, ces calculs indiquent que le diastéréoisomère **6'** est légèrement plus stable que **6''** de 2,2 kcal. mol^{-1} (schéma 20). Cette différence d'énergie pourrait donc expliquer les proportions de 85/15 observées en RMN ^{31}P .

Schéma 20 : Profil énergétique de formation des diastéréoisomères (B3LYP/6-31G*+ ΔZPVE)

VI Conclusion

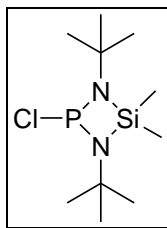
Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse du premier sila-ylure de phosphonium stable et sa caractérisation en solution ainsi qu'à l'état solide. La structure du sila-ylure montre une forte pyramidalisation du centre silicié tri-coordiné ainsi qu'une longue distance Si-P, ce qui indique une faible (ou absence) interaction- π entre les atomes de silicium et de phosphore. Ceci est très différent des ylures carbonés dont la charge négative sur l'atome de carbone est bien stabilisée par une interaction- π avec le fragment phosphonio. De plus la pyramidalisation du centre silicié induit la formation de diastéréoisomères dans des proportions dominées par la thermodynamique.

La voie de synthèse présentée dans ce chapitre permet d'accéder aisément à des ylures avec des structures variées, ce qui devrait nous permettre de moduler facilement les propriétés des sila-ylures (électroniques et stériques). De plus, la préparation d'un sila-ylure de phosphonium avec une fonction chlorosilane [Si(II)-Cl] devrait être un bon outil de synthèse en chimie du silicium.

Références bibliographiques

- ¹ a) G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.*, **1954**, 87, 1318. b) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1411.
- ² H. Pommer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 423.
- ³ Y. Canac, C. Lepetit, M. Abdalilah, C. Duhayon, R. Chauvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8406.
- ⁴ D. Seyferth, T. F. O. Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 7074.
- ⁵ W. Ando, M. Ikeno, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 6447.
- ⁶ A. Toshimitsu, T. Saeki, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9210.
- ⁷ S. Oae, Y. Uchida, *Acc. Chem. Res.*, **1991**, 24, 202.
- ⁸ a) W. Ando, A. Sekiguchi, K. Haglwara, A. Sakakibara, H. Yoshida, *Organometallics*, **1988**, 7, 558. b) G. R. Gillette, G. H. Noren, R. West, *Organometallics*, **1989**, 8, 487.
- ⁹ A. G. Baboul, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8444. b) M. J. Calhorda, A. Krapp, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 2859. c) H. Y. Liao, M. Y. Yen, *New J. Chem.*, **2008**, 32, 511.
- ¹⁰ R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 1784.
- ¹¹ J. Neemann, U. Klingebiel, *Chem. Ber.*, **1981**, 114, 527.
- ¹² P. P. Power, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3463.
- ¹³ M. Driess, R. Barmeyer, C. Monsé, K. Merz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2308.
- ¹⁴ K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, **1968**, 24, 1083.
- ¹⁵ a) G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science*, **2007**, 316, 439. b) U. Siemeling, C. Farber, C. Bruhn, M. Leibold, D. Selent, W. Baumann, M. von Hopffgarten, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Sci.*, **2010**, 697.
- ¹⁶ S. Konieczny, K. Wrzesien, W. Wojnowski, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 446, 73.
- ¹⁷ a) D. M. Schubert, A. D. Norman, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 4130. b) C. N. Smit, F. Bickelhaupt, *Organometallics*, **1987**, 6, 1156.
- ¹⁸ R. R. Gupta, M. D. Lechner, H. Marsmann, B. Mikhova, F. Uhlig, *Chemical Shifts and Coupling Constants for Silicon-29*, 1^{er} éd., Texas : Springer, **2008**, VII - p463 (Landolt-Berstein: Numerical Data & Functional Relationships in Science & Technology).
- ¹⁹ S. Nagase, *Pure Appl. Chem.*, **1993**, 65, 675. b) S. Nagase, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 469.
- ²⁰ A. Sekiguchi, R. Izumi, V. Y. Lee, M. Ichinohe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14822.

Partie expérimentale

Synthèse de la chlorophosphine a

A une solution de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ (7,79 g ; 38,49 mmol) dans 40 mL de toluène à -78°C , on ajoute 48,1 mL (77 mmol) de $n\text{BuLi}$ (1,6 M). Après retour à température ambiante, on chauffe la solution à 50°C pendant 4h. On refroidit une solution de PCl_3 (3,37 mL, 38,49 mmol) dans 15 mL de toluène à -110°C et on ajoute goutte à goutte la solution précédente sans jamais remonter au-dessus de -100°C . On laisse la solution revenir à température ambiante sur une nuit. On évapore le solvant sous vide et on reprend avec 40 mL de pentane. On filtre et on extrait le composé avec deux fois 20 mL de pentane. On évapore le pentane sous vide et on purifie par une distillation sous vide pour obtenir une huile incolore (4,03 g ; Rdt : 39,2 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

212,3 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

27,8 (s)

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

0,45 (s, 6H, SiCH_3)

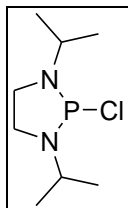
1,23 (d, $J_{\text{PH}} = 1,3$ Hz, 18H, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

5,2 (d, $J_{\text{PC}} = 3,6$ Hz, SiCH_3)

31,9 (d, $J_{\text{PC}} = 7,8$ Hz, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

52,0 (d, $J_{\text{PC}} = 7,8$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)

Synthèse de la chlorophosphine **b**

A une solution de diamine (22,36 g ; 0,15 mol) et de triéthylamine (93,09 mL ; 0,77 mol) dans 200 mL de pentane à 0°C on ajoute goutte à goutte PCl_3 et on laisse sous agitation 2h à température ambiante. La solution est filtrée et la chlorophosphine **b** est extraite avec 200 mL de pentane. On évapore sous vide et l'on obtient une huile jaune pâle (14,2 g ; Rdt : 44 %).

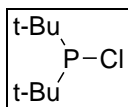
RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

160,6 (s)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)0,90 (d, $J_{\text{HH}} = 3,4$ Hz, 12H, CH_3)

2,87 (large, 2H, CH)

2,97 (m, 4H, CH_2)**RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)**21,4 (s, CH_3)46,7 (d, $J_{\text{PC}} = 10,4$ Hz, CH_2)22,0 (s, CH_3)48,0 (d, $J_{\text{PC}} = 14,9$ Hz, CH)

Synthèse de la chlorophosphine c

A une solution de PCl_3 (15 mL ; 0,171 mol) dans 150 mL de pentane à -78°C , on ajoute goutte à goutte $^t\text{BuLi}$ (222 mL ; 0,377 mol). On laisse la réaction revenir à température ambiante lentement. On filtre la solution et on extrait avec trois fois 100 mL de pentane. On élimine le pentane par distillation. L'huile recueillie est purifiée par distillation sous vide (16,1 g ; Rdt : 52 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, pur, δ ppm)

144,7 (s)

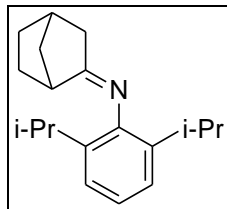
RMN ^1H (300 MHz, pur, δ ppm)

1,40 (d, $J_{\text{PH}} = 16,1$ Hz CH_3)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, pur, δ ppm)

28,1 (d, $J_{\text{PC}} = 17,2$ Hz, $\text{CH}_{3t\text{-Bu}}$)

35,9 (d, $J_{\text{PC}} = 41,3$ Hz, $\text{C}_{t\text{-Bu}}$)

Synthèse de l'imine **1**

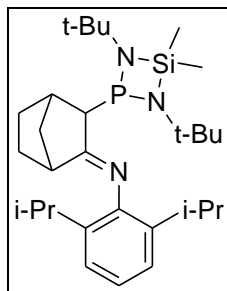
A une solution de norcamphore (24,54 g ; 0,22 mol) dans 100 mL de toluène est ajoutée la diisopropylaniline (39,49 g ; 0,22 mol) et une quantité catalytique d'acide *para*-toluène sulfonique. Le mélange est chauffé 72h à 135°C dans un DeanStark. Le solvant est évaporé et le solide est repris au pentane. La solution est alors concentrée et mise à cristalliser à -30°C pour une nuit et on obtient le composé **1** sous forme de cristaux très légèrement incolores (52,8 g ; Rdt : 88 %).

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

1,09 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,44 (m, CH_{tdp})
1,10 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,75 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,12 (d, $J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,82 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,13 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,98 (m, CH_{tdp})
1,21-1,89 (m, 8H, CH_2)	7,03 (m, CH_{ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

22,7 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	38,8 (s, CH_2)
22,9 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	47,0 (s, CH_{tdp})
23,4 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	123,0 (s, CH_{ar})
23,6 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	123,1 (s, CH_{ar})
26,5 (s, CH_2)	123,4 (s, CH_{ar})
27,6 (s, CH_2)	135,8 (s, C_{ar})
27,7 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	136,2 (s, C_{ar})
28,0 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	147,0 (s, C_{ar})
35,9 (s, CH_{tdp})	179,9 (s, $\text{C}=\text{N}$)
38,2 (s, CH_2)	

Synthèse de l'imino phosphine 2a

A une solution de **1** (10,64 g ; 39,54 mmol) dans 80 mL de THF à -78°C on ajoute 25,9 mL (41,51 mmol) de nBuLi (1,6 M) et on laisse revenir à température ambiante. Après 1h d'agitation, on refroidit la solution à -78°C et on ajoute **a** (10,55 g ; 39,54 mmol). On laisse revenir à température ambiante et on évapore le solvant sous vide. On reprend le solide avec 80 mL de pentane et on filtre. **2a** est extrait avec six fois 20 mL de pentane. On concentre la solution et on la met à cristalliser à -30°C . On obtient des cristaux blancs (14,1 g ; Rdt : 70 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

148,2 (s)

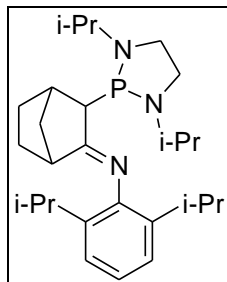
RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)19,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 3,9$ Hz)**RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)**0,31 (s, 3H, SiCH_3)0,36 (s, 3H, SiCH_3)0,99 (m, 1H, CH_2)1,12 (m, 1H, CH_2)1,16 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{-t-Bu}}$)1,20 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{-i-Pr}}$)1,26 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{-i-Pr}}$)1,34 (d, $J_{\text{HH}} < 1$ Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{-t-Bu}}$)1,40 (m, 1H, CH_2)1,56 (m, 1H, CH_2)1,69 (m, 1H, CH_2)2,52 (d, $J_{\text{HH}} = 3,5$ Hz, 1H, CH_{tdp})2,56 (d, $J_{\text{HH}} = 3,6$ Hz, 1H, CH_{tdp})

3,01 (m, 1H, CH)

3,02 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)3,38 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)7,05 – 7,20 (m, 3H, CH_{ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

7,3 (s, SiCH_3)	40,3 (s, CH_{tdp})
7,5 (d, $J_{\text{PC}} = 1,7$ Hz, SiCH_3)	42,3 (s, CH_{tdp})
22,5 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	51,1 (d, $J_{\text{PC}} = 15,8$ Hz, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)
23,2 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	51,7 (d, $J_{\text{PC}} = 8,1$ Hz, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)
24,7 (d, $J_{\text{PC}} = 1,3$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	66,6 (d, $J_{\text{PC}} = 60,2$ Hz, PCH)
25,0 (s, CH_2)	122,9 (s, CH_{ar})
25,3 (s, CH_2)	123,4 (s, CH_{ar})
28,1 (d, $J_{\text{PC}} = 3,6$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	123,5 (s, CH_{ar})
28,7 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	136,9 (s, C_{ar})
30,7 (s, CH_2)	137,0 (s, C_{ar})
32,4 (d, $J_{\text{PC}} = 6,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	148,2 (s, C_{ar})
37,5 (d, $J_{\text{PC}} = 7,4$ Hz, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	180,8 (d, $J_{\text{PC}} = 10,4$ Hz, $\text{N}=\text{C}$)

Synthèse de l'imino phosphine 2b

A une solution d'imine **1** (13,06 g ; 48,5 mmol) dans 140 mL de THF à -78°C , 31,8 mL (50,9 mmol) de nBuLi (1,6 M) sont ajoutés goutte à goutte. Après retour à température ambiante, la solution est laissée sous agitation 1h. On ajoute alors **b** (10,12 g ; 48,5 mmol) à -78°C . Après retour à température ambiante, le solvant est éliminé sous vide et le solide repris avec 100 mL de pentane. La solution est filtrée et l'imino-phosphine extraite avec trois fois 20 mL de pentane. Le filtrat est évaporé sous vide et le solide lavé à l'acétonitrile. On obtient une poudre blanche (19,7 g ; Rdt : 92 %)

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

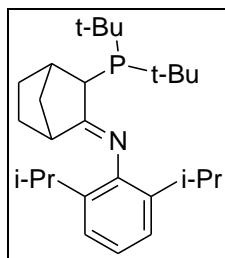
102,5 (s)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

1,08 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,6 (m, 1H, CH_{tdp})
1,13 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,69 (m, 2H, CH_2)
1,24 (d, $J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,91 (m, 2H, CH_2)
1,26 (d, $J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,05 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}, \text{CH}_2$)
1,27 (d, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,20 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,31 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,42 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,53 (m, 1H, CH_2)	3,66 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,91 (m, 1H, CH)	7,06-7,21 (m, 3H, CH_{ar})
2,34 (m, 1H, CH_{tdp})	

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

22,0 (d, $J_{\text{PC}} = 6,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	42,2 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
22,2 (d, $J_{\text{PC}} = 6,5$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	45,6 (d, $J_{\text{PC}} = 8,8$ Hz, CH_2)
22,3 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	48,2 (d, $J_{\text{PC}} = 7,2$ Hz, CH_2)
22,4 (d, $J_{\text{PC}} = 7,3$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	49,0 (d, $J_{\text{PC}} = 20,7$ Hz, CH_{tdp})
22,8 (d, $J_{\text{PC}} = 13,8$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	52,2 (d, $J_{\text{PC}} = 26,0$ Hz, CH_{tdp})
23,0 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	55,6 (d, $J_{\text{PC}} = 42,1$ Hz, PCH)
24,3 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	122,6 (s, CH_{ar})
24,7 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	123,1 (s, CH_{ar})
25,2 (d, $J_{\text{PC}} = 1,5$ Hz, CH_2)	123,2 (s, CH_{ar})
27,5 (d, $J_{\text{PC}} = 3,4$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	136,2 (d, $J_{\text{PC}} = 1,7$ Hz, C_{ar})
28,3 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	136,8 (d, $J_{\text{PC}} = 1,3$ Hz, C_{ar})
29,2 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, CH_2)	147,9 (d, $J_{\text{PC}} = 1,4$ Hz, C_{ar})
35,9 (d, $J_{\text{PC}} = 4,2$ Hz, CH_2)	180,4 (d, $J_{\text{PC}} = 8,0$ Hz, $\text{C}=\text{N}$)
39,4 (d, $J_{\text{PC}} = 4,7$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	

Synthèse de l'imino phosphine 2c

A une solution de **1** (22,79 g ; 84,65 mmol) dans 200 mL de THF à -78°C on ajoute 55,6 mL (88,89 mmol) de nBuLi (1,6 M). Après retour à température ambiante et 1h d'agitation, on refroidit la solution à -78°C et on ajoute **c**. On laisse revenir à température ambiante et 5 jours sous agitation. On évapore le solvant sous vide et on reprend avec 160 mL de pentane. On filtre et on extrait **2c** avec cinq fois 20 mL de pentane. On évapore le pentane et on lave le solide avec trois fois 100 mL d'acétonitrile. On obtient une poudre blanche (28,25 g ; Rdt : 80,6 %)

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm):

55,9 (s)

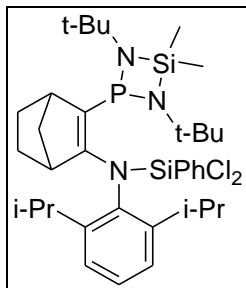
RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,81 (m, 1H, CH_2)	1,72 (m, 1H, PCH)
0,98 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,34 (m, 1H, CH_{idp})
1,02 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,42 (m, 1H, CH_{idp})
1,08 (d, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,53 (m, 1H, CH_2)
1,10 (d, $J_{\text{HH}} = 10,4$ Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	2,72 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,19 (d, $J_{\text{HH}} = 10,9$ Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	2,98 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,27 (m, 1H, CH_2)	6,87 – 7,00 (m, 3H, CH_{ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

20,7 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	26,7 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
21,6 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	27,7 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
23,1 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	29,2 (d, $J_{\text{PC}} = 5,6$ Hz, CH_2)
23,6 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	30,0 (d, $J_{\text{PC}} = 12,5$ Hz, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)
23,8 (s, CH_2)	30,2 (d, $J_{\text{PC}} = 13,0$ Hz, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

31,4 (d, $J_{\text{PC}} = 29,8$ Hz, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)	122,3 (s, CH_{ar})
32,0 (d, $J_{\text{PC}} = 29,8$ Hz, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)	122,4 (s, CH_{ar})
35,6 (s, CH_2)	134,8 (s, C_{ar})
41,1 (s, CH_{tdp})	135,6 (s, C_{ar})
42,4 (d, $J_{\text{PC}} = 17,2$ Hz, CH_{tdp})	146,5 (s, C_{ar})
48,0 (d, $J_{\text{PC}} = 44,1$ Hz, PCH)	180,3 (d, $J_{\text{PC}} = 1,8$ Hz, $\text{C}=\text{N}$)
121,6 (s, CH_{ar})	

Synthèse de la phosphino-*N*-silyl-énamine **3**

A une solution de **2a** (5,39 g ; 10,80 mmol) dans 40 mL de THF à -78°C on ajoute 7,1 mL (11,34 mmol) de $n\text{BuLi}$ (1,6 M) et on laisse revenir à température ambiante. Après 1h d'agitation, on refroidit la solution à -78°C et on ajoute PhSiCl_3 (1,73 mL ; 10,80 mmol) puis on laisse revenir à température ambiante et on élimine le solvant sous vide. On reprend le solide avec 40 mL de pentane et on filtre. **3** est extrait avec 20 mL de pentane et 20 mL d'éther. La solution est concentrée et mise à cristalliser à -30°C . On obtient des cristaux blancs (4,17 g ; Rdt : 57,3 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δppm)

112,6 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δppm)-18,2 (s, SiPh)10,1 (s, SiCH_3)**RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δppm)**0,32 (s, 3H, SiCH_3)0,34 (s, 3H, SiCH_3)0,88 (m, 1H, CH_2)0,96 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)1,04 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)1,21 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)1,25 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)1,28 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)1,32 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)1,35-1,49 (m, 3H, CH_2)1,54-1,75 (m, 2H, CH_2)2,75 (m, 1H, CH_{tdp})3,68 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)3,70 (m, 1H, CH_{tdp})3,71 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)6,92-7,20 (m, 6H, CH_{ar})

7,94 (m, 2H, CH_{ar})

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, C₆D₆, δ ppm)

6,5 (s, SiCH₃)

8,0 (d, $J_{PC} = 5,8$ Hz, SiCH₃)

24,9 (s, CH_{3i-Pr})

25,1 (d, $J_{PC} = 2,8$ Hz, CH_{3i-Pr})

25,8 (s, CH_{3i-Pr})

26,0 (s, CH_{3i-Pr})

27,5 (s, CH₂)

28,2 (s, CH₂)

28,3 (s, CH)

28,4 (d, $J_{PC} = 2,1$ Hz, CH)

32,3 (d, $J_{PC} = 5,4$ Hz, CH_{3t-Bu})

32,6 (d, $J_{PC} = 4,7$ Hz, CH_{3t-Bu})

42,9 (s, CH_{tdp})

47,0 (s, CH₂)

49,2 (d, $J_{PC} = 2,5$ Hz, CH_{tdp})

50,5 (d, $J_{PC} = 11,7$ Hz, C_{t-Bu})

50,6 (d, $J_{PC} = 13,7$ Hz, C_{t-Bu})

124,9 (s, CH_{ar})

125,0 (s, CH_{ar})

127,1 (d, $J_{PC} = 60,8$ Hz, PC=CN)

128,5 (s, CH_{ar})

131,4 (s, CH_{ar})

134,0 (d, $J_{PC} = 7,4$ Hz, C_{ar})

135,1 (s, CH_{ar})

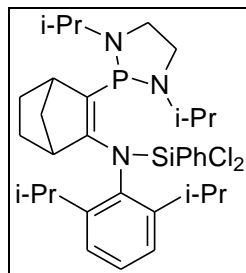
135,2 (s, CH_{ar})

140,8 (s, C_{ar})

148,2 (s, C_{ar})

148,5 (s, C_{ar})

159,4 (d, $J_{PC} = 24,7$ Hz, PC=CN)

Synthèse de la phosphino-*N*-silyl-énamine **4**

A une solution de **2b** (9,02 g ; 20,42 mmol) dans 80 mL de THF à -78°C on ajoute goutte à goutte 13,4 mL (21,44 mmol) de $n\text{BuLi}$ (1,6 M). Après retour à température ambiante, la solution est laissée sous agitation 1h. On ajoute alors PhSiCl_3 (3,27 mL ; 20,42 mmol) à -78°C . Après retour à température ambiante plus 1h d'agitation, on évapore le solvant sous vide et on reprend le solide avec 80 mL de pentane. La solution est filtrée et **4** extrait avec 40 mL de pentane et 20 mL d'éther. Le filtrat est concentré et mis à cristalliser à -30°C . Des cristaux blancs sont obtenus (9,50 g ; Rdt : 75,4 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

90,4 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-17,5 (s)

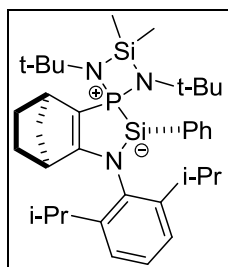
RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,69 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	1,44 (m, 1H, CH_2)
0,85 (m, 1H, CH_2)	1,52 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
0,90 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	1,59 (m, 2H, CH_2)
1,06 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	1,74 (m, 1H, CH_2)
1,09 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,61 (m, 2H, CH_2)
1,11 (d, $J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,88 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,17 (m, 1H, CH_2)	2,90 (m, 2H, CH_2)
1,37 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,04 (m, 1H, CH_{tdp})
1,40 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,32 (m, 1H, CH_{tdp})

3,39 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	7,0-7,2 (m, 6H, CH_{ar})
3,65 (sept-d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 22,0$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	7,91 (d, $J_{\text{HH}} = 3,6$ Hz, 2H, CH_{ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

18,8 (d, $J_{\text{PC}} = 5,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	46,1 (d, $J_{\text{PC}} = 5,2$ Hz, CH_2)
20,1 (d, $J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	46,6 (d, $J_{\text{PC}} = 26,7$ Hz, CH_{tdp})
21,4 (d, $J_{\text{PC}} = 8,8$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	47,4 (d, $J_{\text{PC}} = 2,7$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
21,5 (d, $J_{\text{PC}} = 1,1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	50,2 (d, $J_{\text{PC}} = 34,1$ Hz, CH_{tdp})
23,4 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	123,2 (s, CH_{ar})
23,6 (d, $J_{\text{PC}} = 7,5$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	123,9 (s, CH_{ar})
23,8 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	124,7 (d, $J_{\text{PC}} = 45,9$ Hz, N-C=C-P)
24,3 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	127,0 (s, CH_{ar})
25,4 (s, CH_2)	130,2 (s, CH_{ar})
26,3 (s, CH_2)	133,0 (s, CH_{ar})
26,9 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	133,6 (d, $J_{\text{PC}} = 2,4$ Hz, C_{ar})
27,9 (d, $J_{\text{PC}} = 2,4$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	146,0 (s, C_{ar})
43,6 (d, $J_{\text{PC}} = 7,3$ Hz, CH_2)	147,2 (s, C_{ar})
45,2 (d, $J_{\text{PC}} = 3,3$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	147,3 (s, C_{ar})
46,0 (s, CH_2)	156,7 (d, $J_{\text{PC}} = 14,8$ Hz, N-C=C-P).

Synthèse du sila-ylure 5

A une solution de **3** (4,08 g ; 6,05 mmol) dans 40 mL de THF, on ajoute du Mg (147,0 mg ; 6,05 mmol) en copeaux. Après une nuit d'agitation, on évapore sous vide le solvant et on reprend avec 40 mL de pentane. La solution est filtrée et **5** est extrait avec deux fois 20 mL de pentane. La solution est concentrée et mise à cristalliser à -30°C . On obtient des cristaux jaunes pâles (2,93 g ; Rdt : 80,6 %).

Point de fusion : 177-178°C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δppm)

73,5 ($J_{\text{PSi}} = 181,3 \text{ Hz}$)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δppm)

-7,2 (d, $J_{\text{PSi}} = 181,3 \text{ Hz}$, SiPh)

4,6 (d, $J_{\text{PSi}} = 1,6 \text{ Hz}$, SiCH_3)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δppm)

0,32 (s, 3H, SiCH_3)

1,43 (m, 4H, CH_2)

0,34 (s, 3H, SiCH_3)

1,65 (m, 2H, CH_2)

0,96 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{-t-Bu}}$)

2,75 (m, 1H, CH_{tdp})

1,04 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{-t-Bu}}$)

3,68 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

1,21 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

3,70 (m, 1H, CH_{tdp})

1,25 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

3,71 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

1,28 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

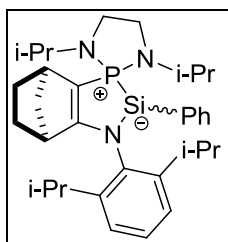
7,25 (m, 6H, CH_{ar})

1,32 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

7,94 (d, $J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Hz}$, 2H, CH_{ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δppm)

4,4 (d, $J_{\text{PC}} = 2,2$ Hz, SiCH_3)	50,8 (d, $J_{\text{PC}} = 2,8$ Hz, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)
5,6 (d, $J_{\text{PC}} = 3,5$ Hz, SiCH_3)	52,5 (s, CH_2)
23,4 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	101,5 (d, $J_{\text{PC}} = 39,0$ Hz, $\text{N-C}\equiv\text{C-P}$)
24,7 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	124,9 (s, CH_{ar})
25,1 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	125,0 (s, CH_{ar})
25,6 (d, $J_{\text{PC}} = 1,9$ Hz, CH_2)	128,5 (s, CH_{ar})
27,0 (d, $J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	131,4 (s, CH_{ar})
27,7 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	134,0 (d, $J_{\text{PC}} = 7,4$ Hz, C_{ar})
28,9 (d, $J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, CH_2)	135,1 (s, CH_{ar})
29,0 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	135,2 (s, CH_{ar})
32,4 (d, $J_{\text{PC}} = 4,8$ Hz, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	140,8 (s, C_{ar})
33,3 (d, $J_{\text{PC}} = 2,5$ Hz, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	148,2 (s, C_{ar})
41,4 (d, $J_{\text{PC}} = 5,9$ Hz, CH_{tdp})	148,5 (s, C_{ar})
43,5 (d, $J_{\text{PC}} = 11,8$ Hz, CH_{tdp})	159,4 (d, $J_{\text{PC}} = 24,7$ Hz, $\text{N-C}\equiv\text{C-P}$)
46,9 (d, $J_{\text{PC}} = 3,9$ Hz, CH_2)	

Synthèse du sila-ylure 6

A une solution de **4** (8,00 g ; 12,99 mmol) dans 80 mL de THF, on ajoute du Mg (0,63 g ; 12,99 mmol) en copeaux. Après une nuit d'agitation, on évapore sous vide le solvant et on reprend avec 80 mL de pentane. La solution est filtrée et **6** est extrait avec trois fois 20 mL de pentane. La solution est concentrée et mise à cristalliser à -30°C . On obtient des cristaux jaunes pâles (5,23 g ; Rdt : 73,6 %).

Point de fusion : 180°C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

6' : 70,4 ($J_{\text{PSi}} = 156,6$ Hz)

6'' : 68,0 ($J_{\text{PSi}} = 140,7$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

6' : -17,7 ($J_{\text{SiP}} = 156,6$ Hz)

6'': -14,0 ($J_{\text{SiP}} = 140,7$ Hz).

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,39 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,31 (m, 1H, CH_{tdp})

0,60 (m, 1H, CH_2)

2,34-2,59 (m, 4H, CH_2)

0,74 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,62 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

0,75 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,78 (m, 1H, CH_{tdp})

0,79 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

3,14 (sept-d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 9,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

0,86 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

3,76 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

0,87 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

4,16 (sept-d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 10,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

0,96 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

6,63-6,85 (m, 5H, CH_{ar})

1,20 (m, 2H, CH_2)

6,95-7,00 (m, 3H, CH_{ar}).

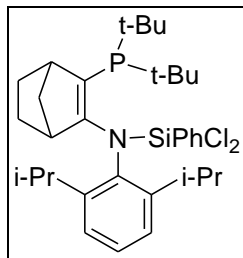
1,29 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,36 (m, 2H, CH_2)

1,51 (m, 1H, CH_2)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

20,3 (d, $J_{\text{PC}} = 2,4$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	44,1 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
20,5 (d, $J_{\text{PC}} = 3,4$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	44,2 (d, $J_{\text{PC}} = 14,2$ Hz, CH_{tdp})
20,8 (d, $J_{\text{PC}} = 1,4$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	46,5 (d, $J_{\text{PC}} = 3,7$ Hz, CH_2)
21,3 (d, $J_{\text{PC}} = 7,4$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	96,2 (d, $J_{\text{PC}} = 42,9$ Hz, N-C=C-P)
22,9 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	123,7 (s, CH_{ar})
24,6 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	124,4 (s, CH_{ar})
25,3 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	125,9 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, CH_{ar})
25,4 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, CH_2)	127,3 (s, CH_{ar})
26,2 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	133,7 (s, CH_{ar})
28,1 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	133,9 (s, CH_{ar})
28,8 (d, $J_{\text{PC}} = 1,0$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	139,2 (d, $J_{\text{PC}} = 2,4$ Hz, C_{ar})
30,1 (d, $J_{\text{PC}} = 2,6$ Hz, CH_2)	145,7 (d, $J_{\text{PC}} = 1,1$ Hz, C_{ar})
38,5 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, CH_2)	146,8 (d, $J_{\text{PC}} < 1,0$ Hz, C_{ar})
39,2 (d, $J_{\text{PC}} = 3,0$ Hz, CH_2)	148,2 (s, C_{ar})
41,5 (d, $J_{\text{PC}} = 7,0$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	175,4 (d, $J_{\text{PC}} = 36,6$ Hz, N-C=C-P)
43,6 (d, $J_{\text{PC}} = 10,6$ Hz, CH_{tdp})	

Synthèse de la phosphino-*N*-silyl-énamine 7

A une solution de **2c** (9,64 g ; 23,3 mmol) dans 100 mL de THF à -78°C on ajoute goutte à goutte 15,3 mL (24,5 mmol) de $n\text{BuLi}$ (1,6 M). Après retour à température ambiante, la solution est laissée sous agitation 1h. On ajoute alors SiCl_4 (2,7 mL ; 23,3 mmol) à température ambiante. Après 1h d'agitation, on évapore le solvant sous vide et on reprend le solide avec 250 mL de THF. On porte la solution à -78°C et on ajoute goutte à goutte 12,2 mL (24,5 mmol) de PhLi (2 M). On laisse la solution revenir à température ambiante sur une nuit et on évapore le solvant sous vide. On reprend le solide avec 100 mL de pentane, on filtre et on extrait quatre fois avec 20 mL de pentane. On concentre le filtrat et on met à cristalliser à -30°C . On obtient des cristaux blancs (10,15 g ; Rdt : 74 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δppm)

-4,5 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79 MHz, C_6D_6 , δppm)

-83,6 (d, $J_{\text{PSi}} = 70,0$ Hz)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δppm)

1,13 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,35 (m, 1H, CH_{tdp})

1,18 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

3,04 (m, 1H, CH_{tdp})

1,24 (d, $J_{\text{HH}} = 11,0$ Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

3,62 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

1,31 (m, 2H, CH_2)

3,71 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

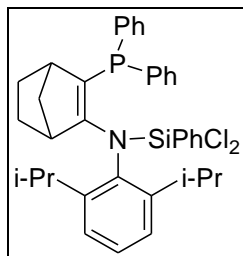
1,41 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

6,95 – 7,14 (m, 8H, CH_{ar})

1,44 (m, 2H, CH_2)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δppm)

25,2 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	47,6 (d, $J_{\text{PC}} = 2,4$ Hz, CH_{tdp})
25,4 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	48,1 (s, CH_2)
25,5 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	110,2 (d, $J_{\text{PC}} = 19,6$ Hz, $\text{N-C}\equiv\text{C-P}$)
25,6 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	124,8 (s, CH_{ar})
26,7 (s, CH_2)	125,0 (s, CH_{ar})
27,5 (s, CH_2)	128,2 (s, CH_{ar})
27,7 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	130,3 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, CH_{ph})
28,1 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	134,4 (s, CH_{ph})
30,8 (d, $J_{\text{PC}} = 11,4$ Hz, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	134,5 (s, CH_{ph})
32,1 (d, $J_{\text{PC}} = 11,1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	141,1 (s, C_{ar})
34,0 (d, $J_{\text{PC}} = 18,0$ Hz, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)	148,0 (s, C_{ar})
34,5 (d, $J_{\text{PC}} = 20,6$ Hz, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)	148,3 (s, C_{ar})
47,3 (d, $J_{\text{PC}} = 7,1$ Hz, CH_{tdp})	167,7 (d, $J_{\text{PC}} = 37,8$ Hz, $\text{N-C}\equiv\text{C-P}$)

Synthèse de la phosphino-*N*-silyl-énamine **8**

A une solution d'imine **1** (1,24 g ; 4,61 mmol) dans 10 mL de THF à -78°C , 3,02 mL (4,84 mmol) de nBuLi (1,6 M) sont ajoutés goutte à goutte. Après retour à température ambiante, la solution est laissée sous agitation 1h. On ajoute alors la chlorodiphénylphosphine (1,02 g ; 4,61 mmol) à -78°C . Après retour à température ambiante, la solution est remise à -78°C et 3,02 mL (4,84 mmol) de nBuLi (1,6 M) sont ajoutés. Après retour à température ambiante, la solution est à nouveau refroidie à -78°C et le trichlorophénylsilane (0,737 mL ; 4,61 mmol) est ajouté. Après retour à température ambiante, les composés volatils sont éliminés sous vide et le solide repris avec 15 mL de pentane. La solution est filtrée et **8** extrait avec trois fois 15 mL de pentane. Le filtrat est évaporé sous vide et le solide lavé à l'acétonitrile. On obtient une poudre blanche (2,52 g ; Rdt : 87 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.49 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-28,47 (s).

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59.63 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

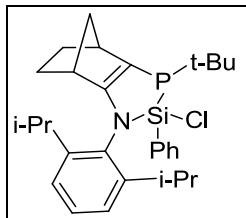
-16,8 (s).

RMN ^1H (300.18 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,78 (m, 1H, CH_2)	1,43 (m, 1H, CH_2)
0,81 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{-i-Pr}}$)	1,55 (m, 1H, CH_2)
0,88 (d, $J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, 1H, CH_2)	1,72 (d, $J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, 1H, CH_2)
1,06 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{-i-Pr}}$)	3,02 (m, 1H, CH_{tdp})
1,20 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{-i-Pr}}$)	3,42 (m, 1H, CH_{tdp})
1,26 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{-i-Pr}}$)	3,55 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,23 (m, 1H, CH_2)	6,85-8,00 (m, 18H, CH_{ar}).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.47 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

24,3 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	127,8 (s, CH_{ar})
24,4 (d, $J_{\text{PC}} = 5,2$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	127,9 (s, CH_{ar})
25,1 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	128,3 (s, CH_{ar})
25,4 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	128,6 (s, CH_{ar})
26,9 (s, CH_2)	128,8 (s, CH_{ar})
27,1 (s, CH_2)	131,4 (s, CH_{ar})
27,9 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	131,5 (s, CH_{ar})
28,8 (d, $J_{\text{PC}} = 1,2$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	131,6 (s, CH_{ar})
46,5 (d, $J_{\text{PC}} = 4,9$ Hz, CH_{tdp})	134,0 (s, CH_{ar})
47,1 (s, CH_2)	136,1 (d, $J_{\text{PC}} = 24,5$ Hz, CH_{ar})
49,4 (d, $J_{\text{PC}} = 4,9$ Hz, CH_{tdp})	137,6 (d, $J_{\text{PC}} = 16,8$ Hz, C_{ar})
111,8 (d, $J_{\text{PC}} = 23,4$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)	138,8 (d, $J_{\text{PC}} = 2,6$ Hz, C_{ar})
124,6 (d, $J_{\text{PC}} = 1,2$ Hz, CH_{ar})	146,7 (s, C_{ar})
125,3 (s, CH_{ar})	148,5 (s, C_{ar})
126,4 (d, $J_{\text{PC}} = 1,4$ Hz, CH_{ar})	148,6 (s, C_{ar})
127,5 (s, CH_{ar})	162,5 (d, $J_{\text{PC}} = 22,1$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$).
127,6 (s, CH_{ar})	

Synthèse du silane 10

A une solution de **7** (1,49 g ; 2,53 mmol) dans 20 mL de THF à -78°C , on ajoute 61,5 mg (2,53 mmol) de Mg et on laisse 24h sous agitation. Le solvant est évaporé sous vide et on reprend le solide avec 20 mL de pentane. On filtre et on extrait **10** avec deux fois 10 mL de pentane. On concentre et on met à cristalliser à -30°C . On obtient des cristaux blancs (478,3 mg ; Rdt : 38,2 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δppm)

-75,7 ($J_{\text{PSi}} = 54,6 \text{ Hz}$)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δppm)

12,8 (d, $J_{\text{PSi}} = 54,6 \text{ Hz}$)

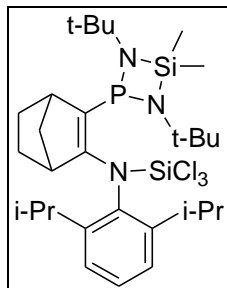
RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δppm)

0,14 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,17 (m, 1H, CH_{tdp})
0,79 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,75 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
0,98 (m, 1H, CH_2)	2,98 (m, 1H, CH_{tdp})
1,04 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,48 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,13 (m, 2H, CH_2)	6,77-6,80 (m, 1H, CH_{ar})
1,23 (d, $J_{\text{HH}} = 13,8 \text{ Hz}$, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	6,88-6,89 (m, 3H, CH_{ar})
1,30 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	6,95-6,99 (m, 3H, CH_{ar})
1,34 (m, 1H, CH_2)	7,60-7,63 (m, 1H, CH_{ar})
1,36 (m, 1H, CH_2)	
1,51 (m, 1H, CH_2)	

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δppm)

22,9 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	25,6 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
24,2 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	25,8 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

27,1 (s, CH ₂)	127,8 (s, CH _{ar})
27,9 (s, CH ₂)	128,1 (s, CH _{ar})
28,0 (s, CH _{i-Pr})	128,2 (s, CH _{ar})
28,2 (s, CH _{i-Pr})	130,9 (s, CH _{ar})
30,6 (d, $J_{PC} = 14,0$ Hz, CH _{3t-Bu})	135,1 (s, CH _{ar})
32,7 (d, $J_{PC} = 21,0$ Hz, C _{t-Bu})	135,2 (s, CH _{ar})
43,3 (s, CH _{tdp})	135,9 (s, C _{ar})
44,5 (s, CH ₂)	136,3 (s, C _{ar})
45,9 (d, $J_{PC} = 19,1$ Hz, CH _{tdp})	148,2 (s, C _{ar})
108,2 (d, $J_{PC} = 14,4$ Hz, PC=CN)	148,9 (s, C _{ar})
124,3 (s, CH _{ar})	165,2 (d, $J_{PC} = 1,0$ Hz, PC=CN)
124,6 (s, CH _{ar})	

Synthèse de la phosphino-*N*-silyl-énamine **12**

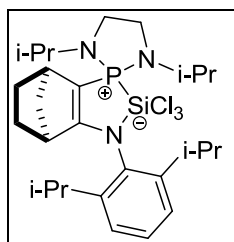
A une solution de **2a** (7,63 g ; 15,26 mmol) dans 70 mL de THF à -78°C , on ajoute 10,02 mL (16,02 mmol) de nBuLi (1,6 M) et on laisse revenir à température ambiante. Après 1h, on ajoute à température ambiante SiCl_4 (1,75 mL ; 15,26 mmol) fraîchement distillé et on laisse sous agitation 1h. On élimine les composés volatils sous vide et on reprend le solide avec 70 mL de pentane puis on filtre. **12** est extrait avec deux fois 20 mL de pentane. La solution est concentrée et mise à cristalliser à -30°C . On obtient des cristaux blancs (7,70 g ; Rdt : 79,6 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δppm)

95,6 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δppm)-47,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 61,7 \text{ Hz}$, SiCl)11,6 (d, $J_{\text{PSi}} = 1,8 \text{ Hz}$, SiCH_3)**RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δppm)**0,31 (s, 3H, SiCH_3)0,38 (s, 3H, SiCH_3)0,88 (m, 1H, CH_2)1,10 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)1,13 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)1,20 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)1,21 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)1,24 (m, 2H, CH_2)1,30 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)1,31 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)1,42 (m, 1H, CH_2)1,56 (m, 1H, CH_2)1,69 (m, 1H, CH_2)2,42 (s, 1H, CH_{tdp})3,29 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)3,40 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,56 (s, 1H, CH_{tdp})6,94-7,03 (m, 3H, CH_{ar})**RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, C₆D₆, δppm)**5,4 (s, SiCH₃)7,6 (d, J_{PC} = 4,5 Hz, SiCH₃)24,6 (s, CH_{3i-Pr})24,7 (s, CH_{3i-Pr})25,1 (s, CH_{3i-Pr})25,6 (s, CH_{3i-Pr})26,5 (s, CH₂)27,9 (s, CH₂)28,1 (s, CH_{i-Pr})28,4 (s, CH_{i-Pr})32,1 (d, J_{PC} = 5,1 Hz, CH_{3t-Bu})32,4 (d, J_{PC} = 4,7 Hz, CH_{3t-Bu})42,7 (s, CH_{tdp})46,9 (s, CH₂)48,1 (d, J_{PC} = 3,9 Hz, CH_{tdp})51,0 (d, J_{PC} = 9,2 Hz, C_{t-Bu})51,3 (d, J_{PC} = 10,7 Hz, C_{t-Bu})118,9 (d, J_{PC} = 34,5 Hz, P-C=C-N)124,6 (s, CH_{ar})124,7 (s, CH_{ar})128,6 (s, CH_{ar})140,1 (d, J_{PC} = 1,4 Hz, C_{ar})147,4 (s, C_{ar})148,4 (s, C_{ar})164,3 (d, J_{PC} = 25,4 Hz, P-C=C-N)

Synthèse de la phosphino-*N*-silyl-énamine **13**

A une solution de **2b** (9,02 g ; 20,42 mmol) dans 80 mL de THF à -78°C , on ajoute goutte à goutte 13,4 mL (21,44 mmol) de $n\text{BuLi}$ (1,6 M). Après retour à température ambiante la solution est laissée sous agitation 1h. On ajoute alors SiCl_4 (3,27 mL ; 20,42 mmol) à -78°C fraîchement distillé. Après retour à température ambiante plus 1h d'agitation, on évapore les composés volatils sous vide et on reprend le solide avec 80 mL de pentane. La solution est filtrée et **13** extrait avec 40 mL de pentane et 20 mL d'éther. Le filtrat est concentré et mis à cristalliser à -30°C . Des cristaux blancs sont obtenus (9,50 g ; Rdt : 75,4 %)

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

38,4 (large)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-103,3 ($J_{\text{PSi}} = 285,5$ Hz)

RMN ^1H - (400 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,98 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,63-1,67 (m, 1H, CH_2)

0,99 (m, 1H, CH_2)

1,69 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,06 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,40 (m, 1H, CH_{idp})

1,26 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,79 (m, 2H, CH_2)

1,29 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,86 (m, 1H, CH_{idp})

1,34 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,91 (m, 2H, CH_2)

1,35 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

3,44 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

1,38 (m, 1H, CH_2)

3,60 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

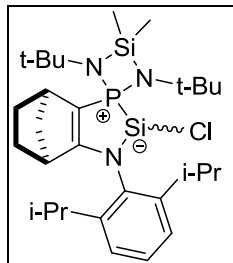
1,42-1,55 (m, 3H, CH_2)

3,72 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

1,61 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

3,74 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

7,19-7,27 (m, 3H, CH_{ar})**RMN ¹³C{¹H} (101 MHz, C₆D₆, δ ppm)**20,1 (d, $J_{PC} = 4,6$ Hz, CH_{3i-Pr})20,8 (d, $J_{PC} = 4,7$ Hz, CH_{3i-Pr})20,9 (d, $J_{PC} = 4,7$ Hz, CH_{3i-Pr})21,7 (d, $J_{PC} = 1,7$ Hz, CH_{3i-Pr})24,4 (s, CH_{3i-Pr})24,6 (s, CH_{3i-Pr})24,8 (s, CH_{3i-Pr})25,4 (s, CH_{3i-Pr})25,5 (s, CH₂)28,1 (s, CH₂)28,4 (s, CH_{i-Pr})29,2 (s, CH_{i-Pr})38,9 (d, $J_{PC} = 4,1$ Hz, CH₂)39,1 (d, $J_{PC} = 4,0$ Hz, CH₂)41,1 (d, $J_{PC} = 5,8$ Hz, CH_{i-Pr})44,7 (d, $J_{PC} = 10,1$ Hz, CH_{tdp})45,6 (d, $J_{PC} = 6,1$ Hz, CH_{i-Pr})46,9 (d, $J_{PC} = 7,7$ Hz, CH_{tdp})47,0 (d, $J_{PC} = 4,0$ Hz, CH₂)123,7 (s, CH_{ar})124,4 (s, CH_{ar})127,5 (s, CH_{ar})141,2 (d, $J_{PC} = 8,6$ Hz, C_{ar})146,7 (s, C_{ar})147,2 (d, $J_{PC} = 2,1$ Hz, C_{ar})

Synthèse du sila-ylure 14

A une solution de **12** (5,82 g ; 9,18 mmol) dans 50 mL de THF, on ajoute du Mg (223,2 mg ; 9,18 mmol) en copeaux. Après une nuit d'agitation on évapore sous vide le solvant et on reprend avec 40 mL de pentane. La solution est filtrée et **14** est extrait avec six fois 20 mL de pentane. La solution est concentrée et mise à cristalliser à -30°C . On obtient des cristaux jaunes pâles (3,45 g ; Rdt : 67 %).

Point de fusion : 199°C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δppm)

14' : 75,2 ($J_{\text{PSi}} = 210,9$ Hz)

14'': 74,3 ($J_{\text{PSi}} = 206,0$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δppm)

-10,5 (d, $J_{\text{PSi}} = 211,0$ Hz, SiCl)

10,4 (s, SiCH₃)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δppm)

14': 0,00 (s, 3H, SiCH₃)

0,04 (s, 3H, SiCH₃)

0,98 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, CH_{3i-Pr})

1,05 (s, 9H, CH_{3t-Bu})

1,07 (s, 9H, CH_{3t-Bu})

1,24 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,25 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,34 (m, 2H, CH₂)

2,25 (m, 1H, CH_{tdp})

2,86 (m, 1H, CH_{tdp})

3,31 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, CH_{i-Pr})

3,32 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, CH_{i-Pr})

6,09 (m, 3H, CH_{ar})

14'': 0,03 (s, 3H, SiCH₃)

1,09 (s, 9H, CH_{3t-Bu})

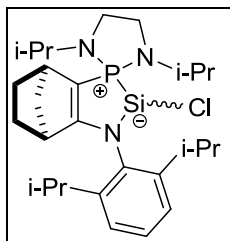
1,28 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

2,08 (s, 1H, CH _{tdp})	3,61 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, CH _{i-Pr})
2,81 (s, 1H, CH _{tdp})	6,88 (m, 3H, CH _{ar})
2,95 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, CH _{i-Pr})	

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δppm)

14' : 4,0 (d, $J_{\text{PC}} = 1,8$ Hz, SiCH ₃)	146,9 (s, C _{ar})
5,7 (d, $J_{\text{PC}} = 4,0$ Hz, SiCH ₃)	148,1 (s, C _{ar})
24,6 (s, CH _{3i-Pr})	180,5 (d, $J_{\text{PC}} = 42,1$ Hz, P-C=C-N)
24,8 (s, CH _{3i-Pr})	14'' : 4,1 (d, $J_{\text{PC}} = 1,7$ Hz, SiCH ₃)
24,9 (s, CH _{3i-Pr})	5,8 (d, $J_{\text{PC}} = 3,8$ Hz, SiCH ₃)
25,5 (d, $J_{\text{PC}} = 1,9$ Hz, CH ₂)	24,2 (s, CH _{3i-Pr})
26,5 (d, $J_{\text{PC}} = 2,8$ Hz, CH _{3i-Pr})	25,1 (s, CH _{3i-Pr})
28,0 (s, CH _{i-Pr})	25,8 (d, $J_{\text{PC}} = 1,4$ Hz, CH ₂)
28,7 (d, $J_{\text{PC}} = 1,7$ Hz, CH ₂)	26,0 (d, $J_{\text{PC}} = 2,6$ Hz, CH _{3i-Pr})
28,9 (s, CH _{i-Pr})	27,8 (s, CH _{i-Pr})
33,0 (d, $J_{\text{PC}} = 4,5$ Hz, CH _{3t-Bu})	28,6 (d, $J_{\text{PC}} = 1,8$ Hz, CH ₂)
33,2 (d, $J_{\text{PC}} = 2,4$ Hz, CH _{3t-Bu})	28,8 (s, CH _{i-Pr})
41,0 (d, $J_{\text{PC}} = 7,2$ Hz, CH _{tdp})	32,6 (d, $J_{\text{PC}} = 4,6$ Hz, CH _{3t-Bu})
43,7 (d, $J_{\text{PC}} = 13,1$ Hz, CH _{tdp})	33,3 (d, $J_{\text{PC}} = 2,7$ Hz, CH _{3t-Bu})
46,7 (d, $J_{\text{PC}} = 3,7$ Hz, CH ₂)	40,7 (d, $J_{\text{PC}} = 6,8$ Hz, CH _{tdp})
49,5 (d, $J_{\text{PC}} = 4,7$ Hz, C _{t-Bu})	43,3 (d, $J_{\text{PC}} = 14,5$ Hz, CH _{tdp})
51,9 (d, $J_{\text{PC}} = 1,5$ Hz, C _{t-Bu})	45,9 (d, $J_{\text{PC}} = 4,7$ Hz, CH ₂)
100,5 (d, $J_{\text{PC}} = 25,2$ Hz, P-C=C-N)	51,3 (d, $J_{\text{PC}} = 3,3$ Hz, C _{t-Bu})
124,2 (s, CH _{ar})	124,3 (s, CH _{ar})
124,4 (s, CH _{ar})	124,4 (s, CH _{ar})
127,5 (s, CH _{ar})	124,5 (s, CH _{ar})
137,2 (d, $J_{\text{PC}} = 4,7$ Hz, C _{ar})	148,2 (s, C _{ar})

Synthèse du sila-ylure **15**



A une solution de **13** (8,00 g ; 12,99 mmol) dans 80 mL de THF, on ajoute du Mg (0,63 g ; 12,99 mmol) en copeaux. Après une nuit d'agitation on évapore sous vide le solvant et on reprend avec 80 mL de pentane. La solution est filtrée et **15** est extrait avec trois fois 20 mL de pentane. La solution est concentrée et mise à cristalliser à -30°C . On obtient des cristaux jaunes pâles (5,23 g ; Rdt : 73,6 %).

Point de fusion : 182°C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

15' : 64,8 ($J_{\text{PSi}} = 176,7$ Hz)

15'' : 57,0 ($J_{\text{PSi}} = 166,5$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

15' : -8,0 ($J_{\text{SiP}} = 176,8$ Hz)

15'': 2,6 ($J_{\text{SiP}} = 166,2$ Hz).

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

15': 0,91 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

0,60 (m, 1H, CH_2)

1,00 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,12 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,20 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,24 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,27 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,45 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,47 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,62 (m, 4H, CH_2)

1,31 (m, 2H, CH_2)

2,51 (m, 1H, CH_{tdp})

2,51-2,59 (m, 4H, CH_2)

2,93 (m, 1H, CH_{tdp})

3,49 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,51 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,58 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,92 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

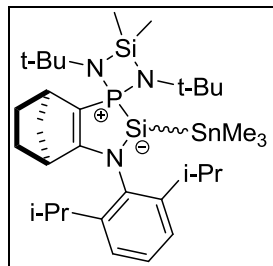
7,09-7,21 (m, 3H, CH_{ar})

15'': 0,91 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

0,99 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,26 (m, 1H, CH_{tdp})
1,12 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,77 (m, 1H, CH_{tdp})
1,14 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,13 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,19 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,69 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,22 (d, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,90 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,39 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	7,09-7,21 (m, 3H, CH_{ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

15' : 20,5 (d, $J_{\text{PC}} = 1,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	15'' : 20,1 (d, $J_{\text{PC}} = 1,9$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
20,6 (d, $J_{\text{PC}} = 1,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	20,7 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
21,8 (d, $J_{\text{PC}} = 6,9$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	20,8 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
24,3 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	21,0 (d, $J_{\text{PC}} = 2,1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
24,6 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	21,2 (d, $J_{\text{PC}} = 5,6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
24,8 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	22,0 (d, $J_{\text{PC}} = 5,0$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
25,3 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	24,1 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
25,3 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, CH_2)	24,7 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
26,1 (d, $J_{\text{PC}} = 2,2$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	25,6 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, CH_2)
28,1 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	25,9 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
28,8 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	27,9 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
29,4 (d, $J_{\text{PC}} = 1,9$ Hz, CH_2)	29,0 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
38,8 (s, CH_2)	29,2 (d, $J_{\text{PC}} < 1$ Hz, CH_2)
39,0 (d, $J_{\text{PC}} = 2,8$ Hz, CH_2)	38,6 (s, CH_2)
40,8 (d, $J_{\text{PC}} = 8,5$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	39,3 (s, CH_2)
43,9 (d, $J_{\text{PC}} = 12,8$ Hz, CH_{tdp})	40,5 (d, $J_{\text{PC}} = 7,9$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
44,4 (d, $J_{\text{PC}} = 5,8$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	43,5 (d, $J_{\text{PC}} = 14,8$ Hz, CH_{tdp})
45,0 (d, $J_{\text{PC}} = 10,8$ Hz, CH_{tdp})	44,9 (d, $J_{\text{PC}} = 7,9$ Hz, CH_{tdp})
46,6 (d, $J_{\text{PC}} = 4,0$ Hz, CH_2)	49,2 (d, $J_{\text{PC}} = 2,9$ Hz, CH_2)
92,4 (d, $J_{\text{PC}} = 30,1$ Hz, $\text{N-C}\equiv\text{C-P}$)	93,4 (d, $J_{\text{PC}} = 23,9$ Hz, $\text{N-C}\equiv\text{C-P}$)
124,1 (s, CH_{ar})	123,8 (s, CH_{ar})
124,2 (s, CH_{ar})	124,4 (s, CH_{ar})
127,1 (s, CH_{ar})	127,2 (s, CH_{ar})
137,5 (d, $J_{\text{PC}} = 5,5$ Hz, C_{ar})	138,9 (d, $J_{\text{PC}} = 9,2$ Hz, C_{ar})
146,6 (s, C_{ar})	147,3 (s, C_{ar})
148,2 (s, C_{ar})	147,8 (s, C_{ar})
185,5 (d, $J_{\text{PC}} = 41,8$ Hz, $\text{N-C}\equiv\text{C-P}$)	188,7 (d, $J_{\text{PC}} = 44,8$ Hz, $\text{N-C}\equiv\text{C-P}$)

Synthèse du sila-ylure 16

A une solution de **14** (957,1 mg ; 1,702 mmol) dans 20 mL de THF à -78°C , on ajoute 2,55 mL (1,787 mmol) de Me_3SnLi (0,7 M) et on laisse revenir à température ambiante sur 12h. Le solvant est évaporé sous vide et on reprend le solide avec 20 mL de pentane. On filtre et on extrait **16** avec deux fois 10 mL de pentane. On concentre et on met à cristalliser à -30°C . On obtient des cristaux jaunes (953,4 mg ; Rdt : 81,1 %).

Point de fusion : 197°C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, THF- d_8 , δppm)

87,1 ($J_{\text{PSn}} = 81,2$ et $J_{\text{PSi}} = 190,4$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, THF- d_8 , δppm)

-26,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 190,4$ Hz, SiSnCH_3)

4,4 (d, $J_{\text{PSi}} = 3,1$ Hz, SiCH_3)

RMN $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (111.92 MHz, THF- d_8 , δppm)

-104,7 ppm (d, $J_{\text{PSn}} = 81,2$ Hz)

RMN ^1H (300 MHz, THF- d_8 , δppm)

-0,11 (d, $J_{\text{SnH}} = 41,0$ Hz, 9H, SnCH_3)

0,39 (s, 3H, SiCH_3)

0,44 (s, 3H, SiCH_3)

1,00 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,03 (d, $J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,07 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,12 (m, 1H, CH_2)

1,18 (d, $J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,26 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

1,28 (m, 1H, CH_2)

1,29 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

1,43-1,80 (m, 4H, CH_2)

2,40 (m, 1H, CH_{tdp})

2,88 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,18 (m, 2H, CH_{tdp}, CH_{i-Pr})6,94-7,13 (m, 3H, CH_{ar})**RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, THF-d₈, δppm)**-11,0 (d, J_{PC} = 5,6 Hz, SnCH₃)39,8 (d, J_{PC} = 12,8 Hz, CH_{tdp})0,0 (d, J_{PC} = 1,8 Hz, SiCH₃)44,5 (s, C_{t-Bu})1,7 (s, SiCH₃)48,4 (d, J_{PC} = 24,2 Hz, CH₂)21,5 (s, CH_{3i-Pr})100,1 (d, J_{PC} = 43,7 Hz, PC=CN)22,1 (s, CH₂)119,7 (s, CH_{ar})24,1 (s, CH_{i-Pr})120,3 (s, CH_{ar})24,6 (s, CH_{i-Pr})123,2 (s, CH_{ar})25,2 (d, J_{PC} = 1,6 Hz, CH₂)135,0 (d, J_{PC} = 5,1 Hz, C_{ar})29,0 (s, CH_{3t-Bu})143,2 (s, C_{ar})37,8 (d, J_{PC} = 4,1 Hz, CH_{tdp})

170,7 (s, PC=CN)

Chapitre 3

Réactivité des sila-ylures de phosphonium

A- INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les sila-ylures de phosphonium présentait une longue distance Si-P ainsi qu'une forte pyramidalisation du centre silicié indiquant une très faible voire inexistante interaction- π entre la paire libre du silicium et la σ^* du phosphore. Cette situation électronique est très différente des ylures carbonés, ce qui devrait induire une réactivité totalement différente. Dans cette partie, nous étudierons la réactivité de ces complexes siliciés qui peuvent présenter soit un comportement α,α -ambiphile au même titre que les silylènes comme observé avec les complexes silylène-imine¹ et NHC² soit un comportement α,β -ambiphile (nucléophile sur le silicium et électrophile sur le phosphore) comme les ylures de Wittig.

B- RESULTATS ET DISCUSSIONS

I Réactivité avec l'eau

La réaction du sila-ylure **6** sur une quantité stœchiométrique d'eau conduit immédiatement à la formation de l'oxyde de phosphine-énamine **17** (schéma 1).

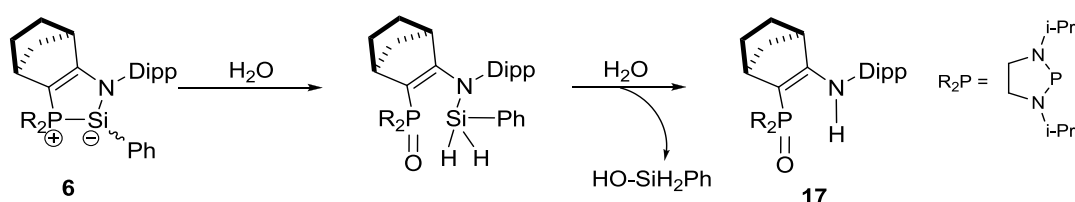


Schéma 1 : Réactivité de **6** avec l'eau

La RMN ^{31}P montre la disparition des signaux de l'ylure et l'apparition d'un signal unique à 28 ppm dans la région des oxydes de phosphine. Le signal à 8,7 ppm en RMN ^1H caractéristique des protons portés par les fonctions énamines suggère en effet le clivage de la liaison Si-N. La RMN ^{29}Si montre un signal à -52,2 ppm qui peut correspondre à un oligomère silicié de type polysiloxane.³

La formation de cette oxyde de phosphine-énamine a été confirmée en préparant **17** par oxydation de la phosphine imine **1** avec du peroxyde d'hydrogène (schéma 2).

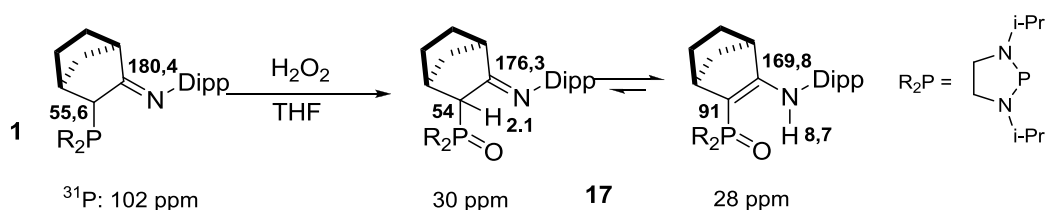
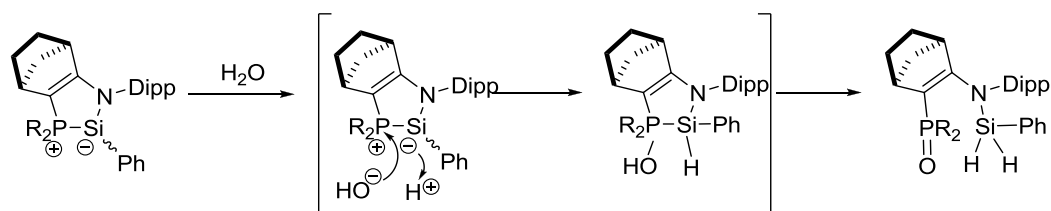


Schéma 2 : Synthèse directe de **17**

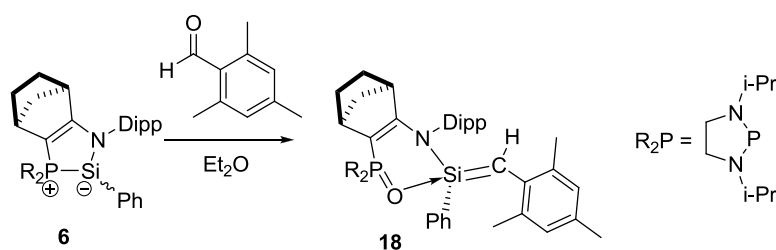
Bien que le mécanisme de cette réaction ne soit pas défini, nous pouvons envisager une première protonation par l'eau du centré silicié chargé négativement, suivi par une attaque nucléophile de l'anion hydroxyle résultant sur l'atome de phosphore (schéma 3).⁴ Ce mécanisme correspond à un comportement α,β -ambiphile du sila-ylure.

Schéma 3 : Comportement α - β ambiphile du sila-ylure **6**

Compte tenu de ce résultat, le sila-ylure pourrait être utilisé comme réactif de Wittig⁵ vis-à-vis des dérivés carbonylés pour former des silènes.⁶

II Réactivité avec le mésitylaldéhyde

Le sila-ylure **6** a été mis en réaction avec un équivalent de mésitylaldéhyde à température ambiante dans l'éther. Comme attendu, la formation du silène **18** stabilisé par coordination intramoléculaire du fragment oxyde de phosphine sur le centre silicié (schéma 5) a pu être observé en RMN ^{31}P par un déplacement chimique unique et caractéristique vers les champs forts à 32,2 ppm.

Schéma 5 : Synthèse du silène **18**

Les données spectroscopiques du fragment silène et plus particulièrement les déplacements chimiques en RMN ^{13}C et ^{29}Si (^{13}C : 39,6 et ^{29}Si : -18,7 ppm) se trouvent à des champs plus forts que pour les silènes déjà connus (^{13}C : 77,2 à 214,2 ppm et ^{29}Si : 37,7 à 144,2 ppm)⁷ indiquant la formation d'un silène complexé.

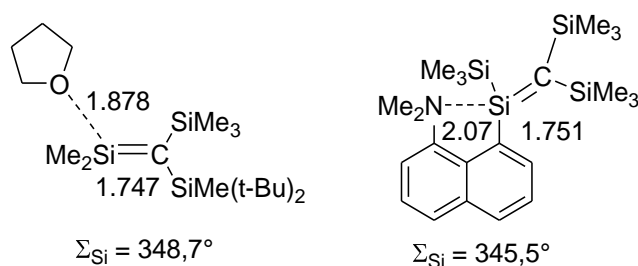


Schéma 6 : Longueurs de liaison C=Si dans les silènes complexés par des bases de Lewis

L'analyse structurale de **18** confirme la formation du silène dont le centre silicié est coordonné de façon intramoléculaire par le fragment oxyde de phosphine. La longueur de liaison Si-C légèrement plus grande (1,755 Å) que celle des silènes connus (1,702 – 1,741 Å)⁸ s'explique par une forte coordination de l'oxyde de phosphine (liaison courte O-Si : 1,549 Å). Celle-ci entraîne une légère pyramidalisation de l'atome de silicium ($\Sigma\text{Si}_\alpha = 339,3^\circ$) comme observée avec les adduits silène–base de Lewis (schéma 6).⁹ Le silène **18** présente une configuration *trans* (figure 1).

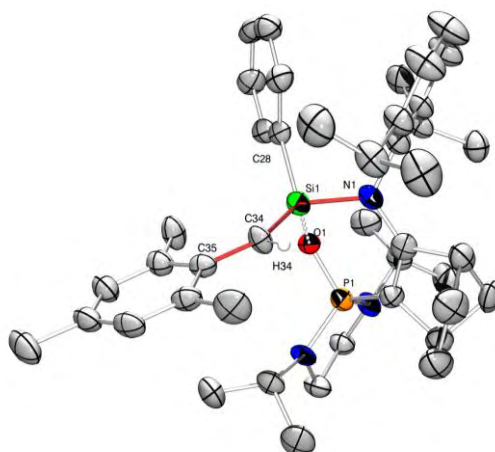


Figure 1 : Structure moléculaire du *trans*-silène **18**. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) :
 P1-O1: 1,549; Si1-O1: 1,729; Si1-C34: 1,755; Si1-N1: 1,798; C1-C2: 1,371
 O1-Si1-C34: 115,86; O1-Si1-N1: 99,06; C34-Si1-N1: 105,87; N1-Si1-C28: 107,09;
 C2-N1-Si1: 116,7; P1-O1-Si1: 127,14; C2-C1-P1: 125,10; C1-C2-N1: 128,50

II-1) Etude mécanistique de la réaction de sila-Wittig

II-1.1) Etude expérimentale

Afin de comprendre le mécanisme de formation du silène **18**, nous avons suivi la réaction du sila-ylure **6** avec le mésitylaldéhyde à basse température par RMN multi-noyaux. Dès

l'addition de l'aldéhyde à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, on observe la formation d'un intermédiaire de type sila-oxirane **19** avec un centre silicié penta-coordiné. L'intermédiaire réactionnel **19** se présente sous forme d'un couple de diastéréoisomères dans les mêmes proportions que ceux du sila-ylure de départ **6** (85 :15) et se transforme en silène **18** dès que la température dépasse -30°C (schéma 7).

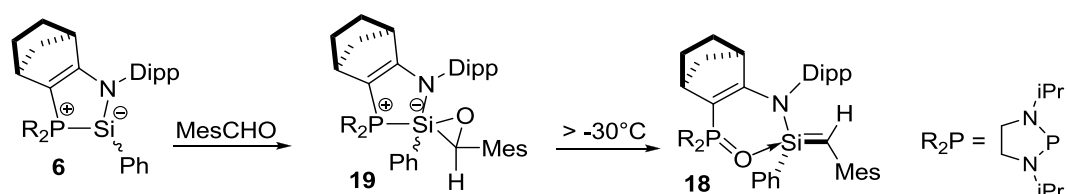


Schéma 7 : Suivi de la réaction de sila-Wittig à basse température

La RMN ^{29}Si à -80°C montre deux signaux fortement blindés à $-123,5\text{ ppm}$ et $-120,3\text{ ppm}$ en comparaison de ceux observés pour les sila-oxiranes tétra-coordinés (-77 ppm) ainsi que pour les siliciums penta-coordinés ($-47\text{ à }-110\text{ ppm}$)^{1,10} obtenus lors de la réaction entre un complexe silylène-imine ou NHC avec une cétone. Ces signaux sont donc en parfait accord avec la structure sila-oxirane penta-coordiné **19** proposée.

Le produit **19** montre des déplacements en RMN ^{31}P à $36,6$ et $38,5\text{ ppm}$ (85/15) dans la région des phosphoniums avec de grandes constantes de couplage J_{PSi} de $87,7$ et $71,3\text{ Hz}$, ce qui indique une forte interaction P-Si.

Une solution concentrée de **19** dans le THF à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a fourni des cristaux convenables pour l'analyse par diffraction des rayons-X. La structure montre le fragment sila-oxirane et une géométrie de type bipyramide trigonale fortement déformée autour du silicium avec un angle entre les atomes apicaux (phosphore et oxygène) de $153,3^{\circ}$. Par contre la somme des trois angles équatoriaux de $355,8^{\circ}$ est proche de la valeur théorique de 360° (figure 2). On note également un fort allongement de la liaison apicale P-Si ($2,491\text{ Å}$) comparée à celle du sila-ylure ($2,304\text{ Å}$) et à celle du composé silicié penta-coordiné de Karch qui présente des longueurs de liaison P-Si de $2,303$ et $2,407\text{ Å}$.¹¹ Cette élongation est probablement due à des raisons stériques ainsi qu'à l'interaction faible entre la phosphine et le silicium tétravalent. Les paramètres géométriques du cycle à trois chaînons sont similaires à ceux décrits par Sekiguchi¹² pour le sila-oxirane avec un centre silicié tétra-coordiné ce qui indique une faible perturbation du ligand sur la structure.

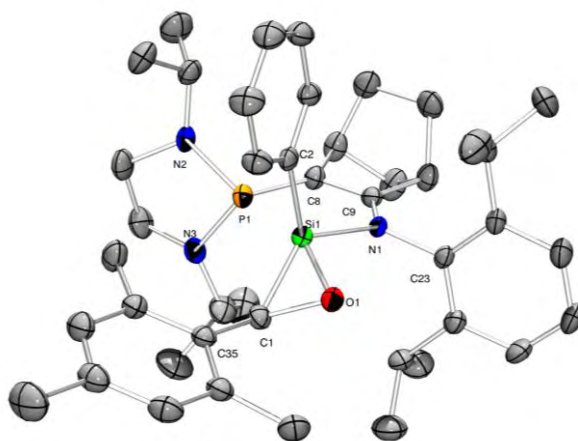


Figure 2 : Structure moléculaire du sila-oxirane **19**. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) :
 Si-O: 1,687; Si-C1: 1,850; O-C1: 1,512; Si-P: 2,4905; Si-N1: 1,816; C1-C3: 1,507
 O-Si-C1: 50,37; O-C1-Si: 59,22; Si-O-C1: 70,42; P-Si-O: 153,25

On remarque que la structure de **19** présente une stéréochimie inversée par rapport au produit majoritaire du sila-ylure. Ceci peut s'expliquer par une isomérisation qui se fait par rotation autour de la liaison Si-N après dissociation de la liaison Si-P et ce toujours dans le but de diminuer la contrainte stérique dans la structure (schéma 8).

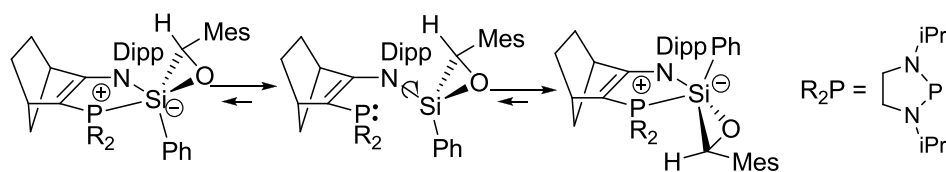


Schéma 8 : Réaction d'isomérisation

II-1.2) Etude théorique

Afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel, des calculs ont été effectués par le Pr. Cossio à l'université du Pays Basque en Espagne, sur le profil énergétique de la réaction entre un modèle simplifié de sila-ylure **A** et le formaldéhyde (schéma 9).

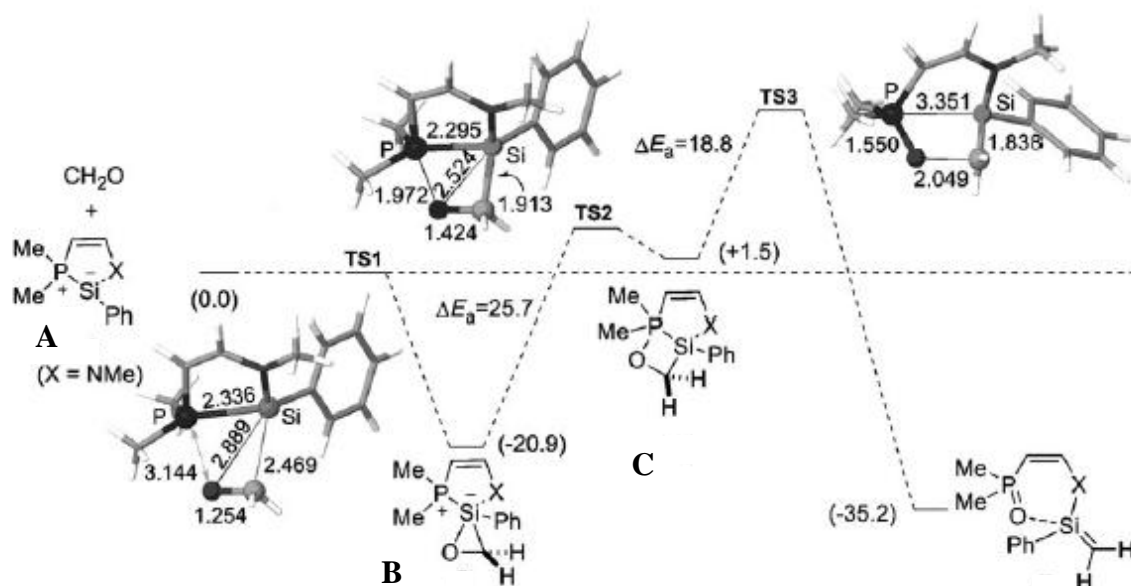


Schéma 9: Profil énergétique de la réaction (B3LYP/6-31+G*+ΔZPVE)

Malgré les différentes tentatives, aucun chemin réactionnel impliquant une cyclo-addition [2+2] n'a été obtenu. Par contre, on trouve un chemin favorable qui commence par une cyclo-addition [2+1] entre l'ylure **A** et l'aldéhyde. Ces calculs indiquent également que les deux types d'intermédiaires, sila-oxirane **B** et sila-oxaphosphétane **C**, interviennent dans la réaction. **B** est beaucoup plus stable que **C**, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux (observation et isolation). De façon surprenante, les calculs indiquent également que la réaction de cyclo-addition procède par un mécanisme concerté avec une barrière réactionnelle quasiment nulle, ce qui est en accord encore une fois avec l'étude expérimentale où le sila-oxirane est formé à très basse température ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) et ce malgré l'encombrement stérique très élevé (schéma 9). Ces résultats montrent que le sila-ylure de phosphonium présente un caractère de silylène nucléophile et suggère une forte affinité vis-à-vis des réactifs insaturés.

La faible barrière énergétique pour la cyclo-addition [2+1] est une caractéristique des sila-ylures de phosphonium car même en remplaçant les substituants azotés par des groupements alkyles ou en utilisant une structure linéaire un profil énergétique similaire est observé (schéma 10).

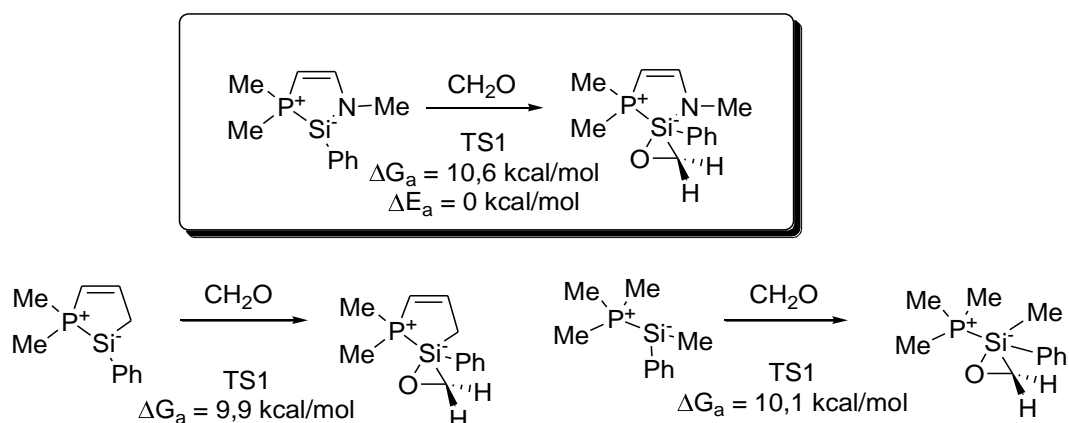
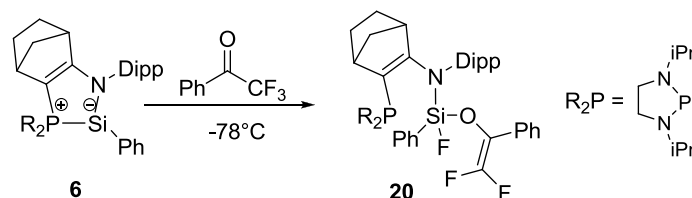


Schéma 10 : Energie d'activation de Gibbs (B3LYP/6-31+G*+ΔZPVE)

II-2) Réactions des sila-oxiranes penta-coordinés

II-2.1) Réaction du sila-ylure **6** avec la trifluoro-acétophénone

Contrairement à la réaction de sila-Wittig observée dans le cas du mésitylaldéhyde, le sila-ylure **6** réagit avec la trifluoro-acétophénone pour conduire à la formation d'un éther d'énol silylé difluoré **20** (schéma 11).

Schéma 11 : Réaction de **6** avec la trifluoroacétophénone

La formation du produit **20** est indiquée par l'observation en RMN ^{19}F de trois types de fluor différents. Deux signaux sont apparus dans la région du difluoroéthène [-114,6 ppm (d) et -98,6 ppm (dd)] avec une constante de couplage entre les deux atomes de fluor en position geminale de 68,3 Hz et un autre à champ plus fort (-133,3 ppm, dd, $J_{\text{FF}} = 16,6 \text{ Hz}$, $J_{\text{PF}} = 111,2 \text{ Hz}$) pour le fluor sur l'atome de silicium. En RMN ^{29}Si on observe un signal à -58,4 ppm avec une grande constante de couplage ($J_{\text{SiF}} = 285 \text{ Hz}$), ce qui est en faveur de la connectivité directe Si-F. La RMN ^{13}C montre un doublet dédoublé à 156,4 ppm ($^1J_{\text{CF}} = 289,8 \text{ Hz}$ et 285,4 Hz) ainsi qu'un doublet dédoublé dédoublé à 113,8 ppm ($J_{\text{PC}} = 38,6 \text{ Hz}$ et $J_{\text{CF}} = 17,7 \text{ Hz}$ et $< 1 \text{ Hz}$) ce qui est en accord avec un carbone gem difluoré hybridé sp^2 .¹³ En RMN ^{31}P , on observe

deux signaux à 88,1 et 85,1 ppm dans des proportions de 67 : 33 indiquant la présence de deux diastéréoisomères.

L'analyse structurale par diffraction des rayons-X confirme la formation du produit **20** avec une structure bipyramide trigonale autour du silicium (l'angle des liaisons apicales : P-Si-O = 174,0°, $\Sigma Si_{\alpha} = 341,2^{\circ}$). La longue distance Si-P de 3,357 Å indique une très faible interaction entre ces deux atomes (figure 3).

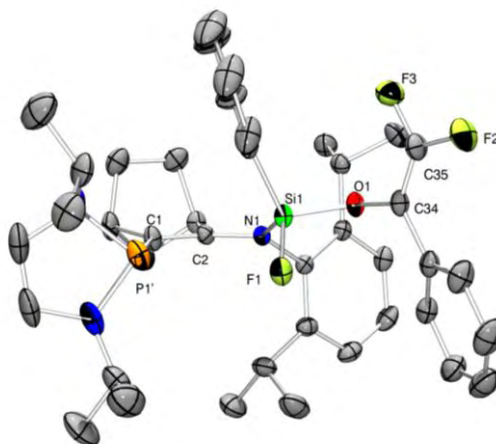


Figure 3 : Structure moléculaire de **20**. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) :
 Si-F1: 1,589; Si-O: 1,648; Si-N1: 1,719; Si-C: 1,839; O-C34: 1,381; C1-C2: 1,320; P-Si: 3,397.
 F1-Si-O: 103,42; F1-Si-N1: 115,25; O-Si-N1: 101,53; F1-Si-C: 109,63;
 O-Si-C: 109,42; N1-Si-C: 116,32; C34-O-Si: 125,48.

La formation de l'éther d'énol silylé difluoré **20** peut s'expliquer par réarrangement du carbanion **19b** en position- α du groupe trifluorométhyle par la migration d'un fluorure vers le centre silicié. L'ouverture du sila-oxirane **19** en carbanion **19b** plutôt qu'en oxy-anion **19a** (qui pourrait conduire à la réaction de Wittig) est sans doute due à la stabilisation du carbanion par les substituants phényle et trifluorométhyle (schéma 12).

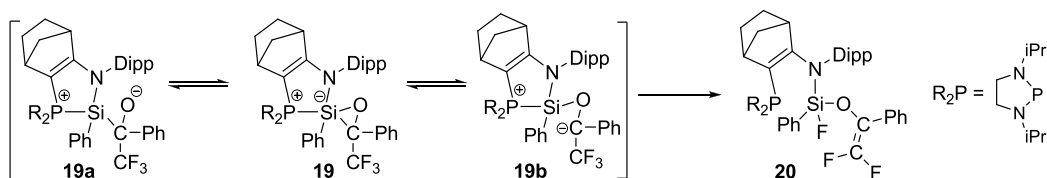


Schéma 12 : Mécanisme de formation de **20**

Ce réarrangement est similaire à celui de Brook déjà connu pour les espèces anioniques siliciées et qui conduit également à la formation d'un éther d'énol silicié via un intermédiaire cyclique à trois chaînons (schéma 13).

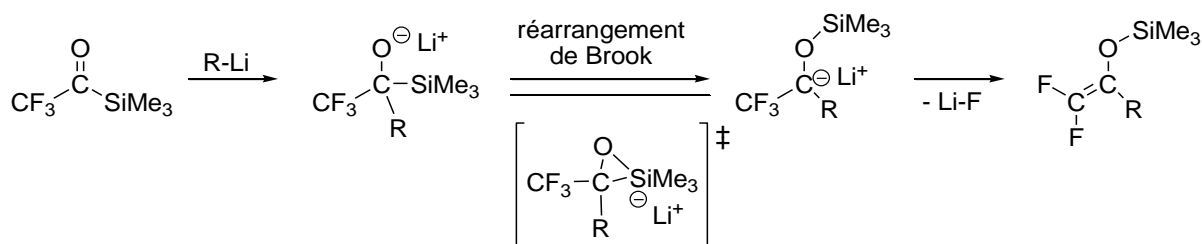


Schéma 13 : Réarrangement de Brook des espèces anioniques

II-2.2) Réaction du sila-oxirane **19** avec un agent alkylant

L'addition de triflate d'éthyle sur le sila-oxirane **19** généré in situ à -78°C conduit au sel de phosphonium cyclique à six chaînons **21** (schéma 14).

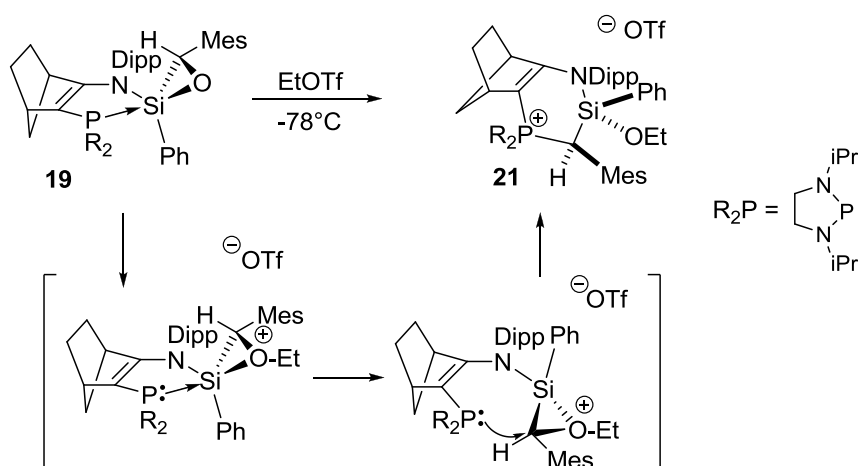


Schéma 14 : Mise en évidence de la labilité du sila-oxirane.

La RMN ^{31}P montre deux signaux à 40,6 et 38,4 ppm ce qui indique la présence d'un couple de diastéréoisomères dans des proportions de 85/15. En RMN ^1H on note la présence d'un signal à 4,05 ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{PH}}$ de 26,9 Hz indiquant la présence d'un CH en α du phosphore, ce qui est confirmé par la RMN ^{13}C où l'on observe un doublet à 33,8 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 53,9$ Hz). Enfin la RMN ^{29}Si avec un signal à $-25,3$ ppm indique la présence d'un silicium tétra-coordiné (24 à -76 ppm).¹⁴

L'analyse par diffraction des rayons-X montre la présence d'une structure cyclique à six chaînons ce qui confirme la synthèse du composé **21**. On note également sur la structure une configuration inversée par rapport au sila-ylure de départ (figure 4).

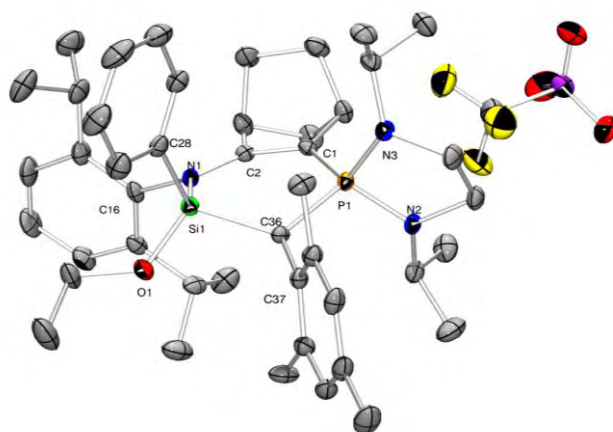


Figure 4 : Structure moléculaire de **21**. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) :
 C1-C2 : 1,368 ; C1-P : 1,741 ; P-C36 : 1,824 ; C36-Si : 1,886 ; Si-N1 : 1,778 ; Si-O : 1,625.
 N1-Si-O : 108,43 ; N1-Si-C36 : 102,65 ; N1-Si-C28 : 112,93 ; Si-C36-P : 116,39 ; Si-N1-C2 : 122,06
 C36-P-C1 : 103,30 ; N1-C2-C1 : 130,06 ; C1-C2-P : 128,59.

Cette configuration peut être expliquée par une première attaque électrophile du triflate d'éthyle sur l'oxygène du sila-oxirane pour former un intermédiaire oxonium. La dissociation de la liaison Si-P suivi d'une rotation autour de Si-N conduit à mettre les substituants les plus volumineux du côté de la face la moins encombrée. L'attaque du phosphore sur le carbone du sila-oxirane conduit au clivage de la liaison C-O pour donner le cycle à six chaînons (schéma 14).

III Réactivité avec les alcynes

III-1) Réaction avec le phénylacétylène

La réaction du sila-ylure **6** avec le phénylacétylène conduit à température ambiante à la formation diastéréosélective et régiosélective d'une phosphine *P*-chirale tricyclique **22** en une seule étape (schéma 15).

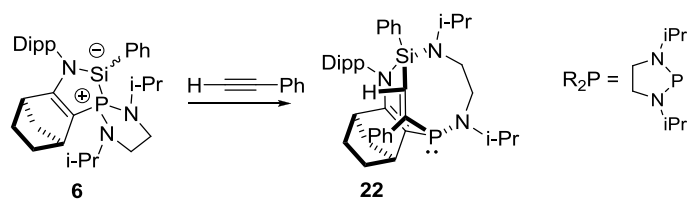


Schéma 15 : Formation de la phosphine chirale **22**

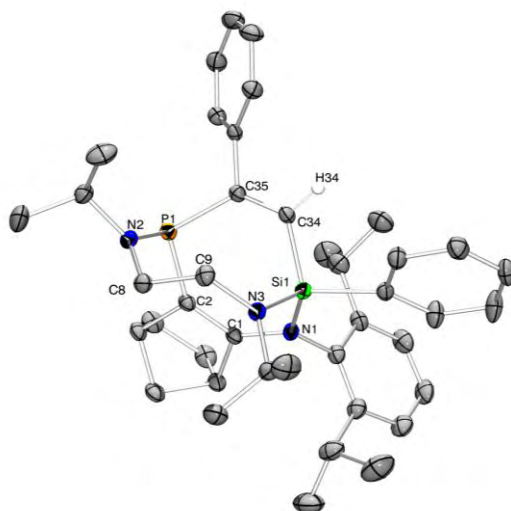
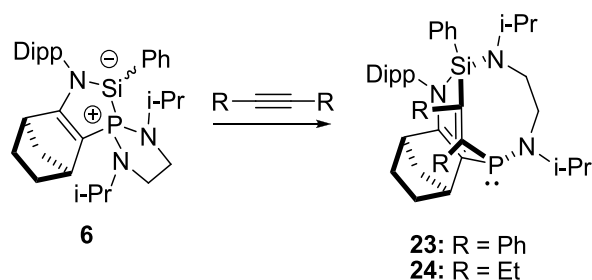


Figure 5 : Structure moléculaire de **22**. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) :
P-C2: 1,798 ; P-C35: 1,865 ; P-N2: 1,700 ; N1-C1: 1,409; C1-C2: 1,356
N2-P-C2: 101,83; N2-P-C35: 106,16; C2-P-C35: 107,99

La réaction du sila-ylure **6** avec le diphénylacétylène ou le diéthylacétylène conduit également à température ambiante à la formation de phosphines *P*-chirales tricycliques **23** et **24** (schéma 16).

Schéma 16 : Synthèse des phosphines chirales **23** et **24**

L'analyse RMN ^{31}P de **23** (**24**) montre un signal unique à 46,6 ppm (42,9 ppm) ce qui indique la présence là encore d'un seul diastéréoisomère.

L'analyse par diffraction des rayons-X confirme la formation de la phosphine *P*-chirale par la structure tricyclique (figure 6). On note également dans la structure de **24** que la liaison P-C2 de 1,796 Å est plus courte que celle de P-C35 (1,873 Å) ce qui suggère une forte donation- π de la fonction énamine vers l'atome de phosphore ce qui devrait le rendre très nucléophile.

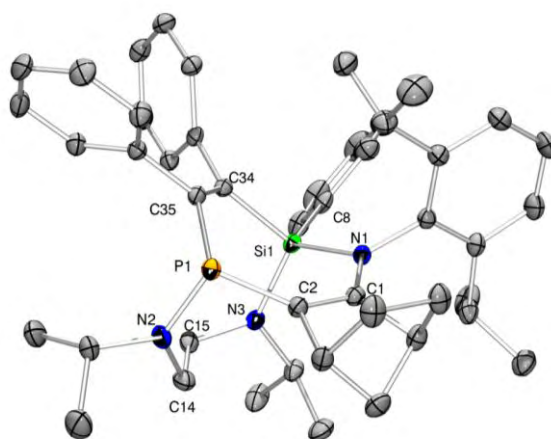
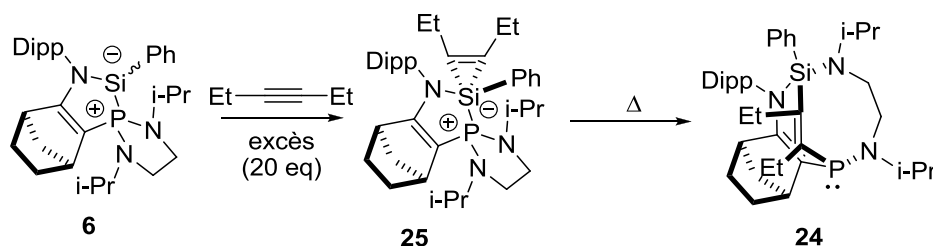


Figure 6 : Structure moléculaire de **23**. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) :
P-C2: 1,796 ; P-C35: 1,873 ; P-N2: 1,696 ; N1-C1: 1,406 ; C1-C2: 1,354; Si-N1: 1,761; Si-N3: 1,719
N2-P-C2 100,98; N2-P-C35 102,81; C2-P-C35 111,08; C34-Si-N1: 112,97 ; N1-Si-N3 : 111,50

III-3) Etude mécanistique

Il a été possible de caractériser un intermédiaire silirène **25** par ajout d'un excès (20 eq) de diéthylacétylène sur le sila-ylure **6** à température ambiante (schéma 17).

Schéma 17 : Synthèse du silirène **25**

En RMN ^{29}Si on observe un signal fortement blindé à $-99,7$ ppm avec une constante de couplage J_{PSi} de $29,9$ Hz qui démontre la présence d'un silicium penta-coordiné¹⁶ comparé aux silirènes tétra-coordinés qui présentent généralement des déplacements chimiques vers les -65 ppm.¹⁷ La RMN ^{31}P avec un signal à $71,3$ ppm montre la présence d'un seul diastéréoisomère dans la région typique des sila-ylures. La RMN ^{13}C quant à elle montre la présence des deux carbones sp^2 du cycle à trois chaînons avec des signaux respectifs à $154,1$ et $159,5$ ppm ce qui est comparable aux déplacements chimiques observés pour les silirènes tétra-coordinés.¹⁷ Ces données sont clairement en faveur de la formation dans une première étape d'un intermédiaire silirène penta-coordiné via une cyclo-addition $[2+1]$.

L'analyse par diffraction des rayons-X confirme la structure cyclique à trois chaînons avec un centre silicié penta-coordiné présentant une géométrie bipyramide trigonale. On note dans cette structure une distance apicale P-Si de $3,232$ Å relativement longue, bien plus grande que celle observée pour le sila-oxirane ($2,491$ Å) et ceci est probablement dû à l'encombrement stérique entre l'un des groupements éthyles et le groupement Dipp (figure 7).

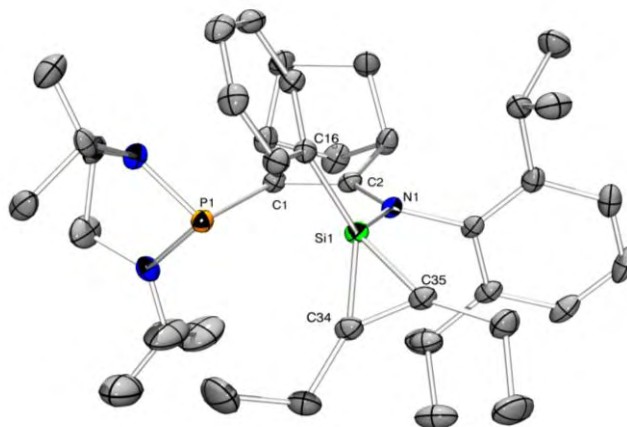


Figure 7 : Structure moléculaire du silirène **25**. Longueurs de liaison (Å) et angles (°) :
 Si-C16 : $1,862$; Si-C34 : $1,796$; Si-C35 : $1,805$; Si-N : $1,752$; Si-P : $3,232$; C34-C35 : $1,348$
 N1-Si-C35 : $124,70$; C16-Si-C35 : $122,09$; N1-Si-C16 : $112,09$

La formation d'une phosphine par la réaction d'un sila-ylure de phosphonium et d'un composé acétylénique a déjà été décrite par Tamao et al.¹⁸ Nos résultats apportent des éléments mécanistiques importants indiquant clairement que la première étape est une réaction de cyclo-addition [2+1] conduisant à un silirène intermédiaire, et non à une cyclo-addition [2+2] comme postulé par Tamao. Une réaction d'extension de cycle du silirène conduirait à la formation d'un intermédiaire avec un phosphore pentacoordiné qui ensuite évoluerait, par migration d'un groupement amino du phosphore vers le silicium, pour former la phosphine *P*-chirale. Cette dernière migration, s'accompagnant de la réduction de la valence du phosphore de V à III. Ceci peut être rationalisé par une réaction de type « ligand coupling » (schéma 18).

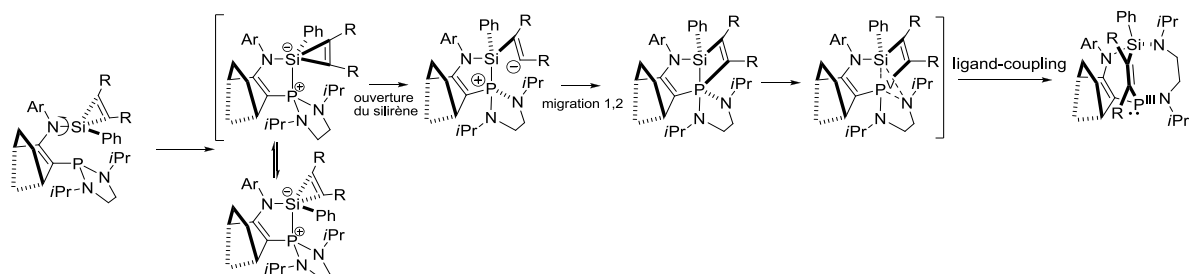


Schéma 18 : Mécanisme réactionnel de formation de la phosphine *P*-chirale tricyclique

De plus, dans le cas du phénylacétylène, la régiosélectivité de la réaction s'expliquerait par une ouverture préférentielle du silirène conduisant au carbanion le plus stabilisé (en α du phényle) (schéma 19).

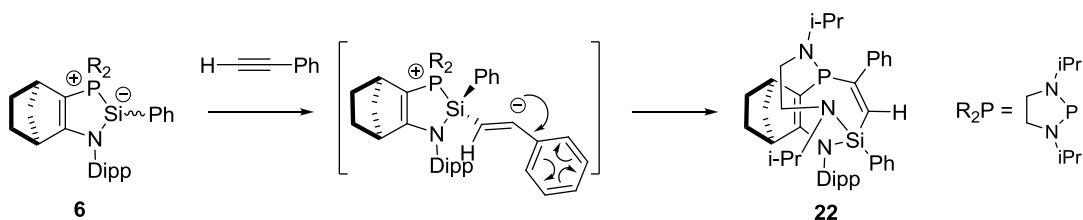


Schéma 19 : Régiosélectivité de la réaction

Il est important de noter que cette réaction est totalement diastéréosélective. En effet, même en utilisant comme précurseur le sila-ylure **6** qui se présente sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères, les phosphines *P*-chirales tricycliques (**22-24**), ne sont obtenues que sous la forme d'un seul diastéréoisomère. Probablement, qu'au cours de la réaction une résolution

cinétique dynamique a lieu. Ce processus pourrait s'expliquer par une isomérisation aisée des silirènes intermédiaires à cause de l'interaction très faible entre le phosphore et le silicium, comme indiqué par la longue distance Si-P de 3,232 Å dans **25** (schéma 18).

III-4) Evaluation de la nucléophilie des phosphines *P*-chirales tricycliques

Pour évaluer la nucléophilie des phosphines **23** et **24** nous avons préparé les complexes de Rh(I) **26-27** et de Ir(I) **28-29** à partir des dimères $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ et $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$. Dans le cas de l'iridium le ligand COD est substitué par deux CO, en faisant buller du monoxyde de carbone (schéma 20).

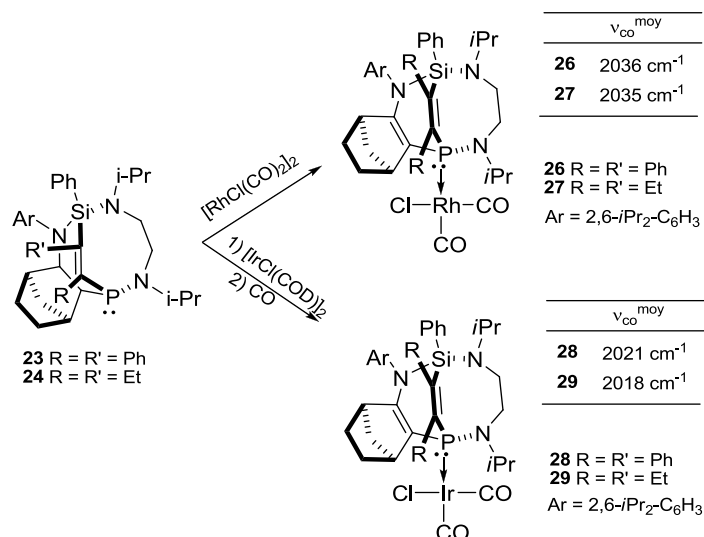
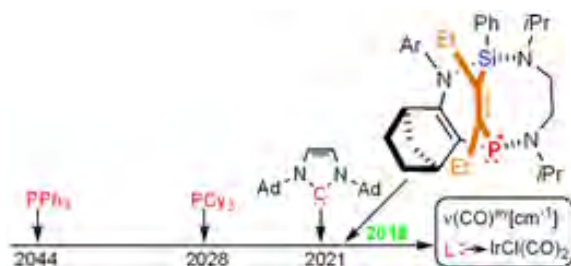


Schéma 20 : Synthèse des complexes de Rh(I) et d'Ir(I)

Le complexe **26** montre en RMN ^{31}P un signal à 79,5 ppm avec une constante de couplage J_{PRh} de 141,8 Hz typique des composés phosphine-rhodium.¹⁹ La RMN ^{13}C donne des déplacements chimiques à 182,4 ppm avec des constantes de couplage de 137,4 et de 13,4 Hz pour les CO respectivement en *trans* et en *cis*. L'analyse infrarouge des complexes montre que les fréquences d'élongation moyennes des CO (2036 pour **26** et 2035 cm^{-1} pour **27** ; 2021 pour **28** et 2018 cm^{-1} pour **29**) sont similaires à celles obtenues avec les complexes Rh et Ir avec un ligand NHC (Rh : 2036 à 2060 cm^{-1} ; Ir : 2021 à 2030)²⁰ et bien inférieures à celles des complexes avec d'autres phosphines telles que les dialkyles phosphines (Rh : 2043 à 2051 cm^{-1} ; Ir : 2028 à 2043)²¹ révélant ainsi un fort pouvoir donneur de notre phosphine (schéma 21).

Schéma 21 : Pouvoir donneur de la phosphine *P*-chirale **29**

IV Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que la réaction de Wittig pouvait être étendue aux sila-ylures de phosphonium, qui sont les homologues supérieurs des ylures carbonés. Cependant des études mécanistiques de la réaction ont montré que le sila-ylure réagit avec l'aldéhyde via une cyclo-addition [2+1] concertée. Ceci montre que le sila-ylure se comporte comme un silylène (α,α -ambiphile) plutôt que comme un ylure de phosphore classique avec un comportement α,β -ambiphile. De plus, cette réaction se fait sans aucune barrière énergétique ce qui montre le comportement de silylénol nucléophile du sila-ylure. Cette propriété nous a permis de réaliser des cyclo-additions [2+1] avec des molécules non polaires comme le diéthylacétylène pour former des silirènes stables à température ambiante. Une élévation de température a permis de faire évoluer ces silirènes vers la formation de phosphines *P*-chirales qui présentent un caractère nucléophile important.

Ces réactions laissent entrevoir la possibilité d'activer des molécules tel que l'éthylène dans des conditions douces au même titre que les métaux de transition.

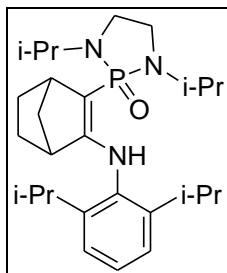
Références bibliographiques

- ¹ R. S. Ghadwal, S. S. Sen, H. W. Roesky, M. Granitzka, D. Kratzert, S. Merkel, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 3952.
- ² R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 5683.
- ³ J. Maxka, L. M. Huang, R. West, *Organometallics*, **1991**, 10, 657.
- ⁴ a) M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1962**, 1, 266. b) K. B. Becker, *Tetrahedron*, **1980**, 36, 1717.
- ⁵ G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.*, **1954**, 87, 1318.
- ⁶ A. G. Brook, M. A. Brook, *The Chemistry of silenes*, Advances in Organometallics Chemistry Vol 39, **1996**, pp71-158.
- ⁷ G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 419.
- ⁸ a) N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, 24, 229. b) Y. Apeloig, M. Bendikov, M. Yuzefovich, M. Nakash, D. Bläser, D. Bravo-Zhivotovskii, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12228.
- ⁹ a) N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics*, **1987**, 6, 35. b) M. Mickoleit, K. Schmohl, R. Kempe, H. Oehme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1610.
- ¹⁰ a) A. R. Bassindale, J. Jiang, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 446, C3. b) Y. Takeuchi, T. Takayama, in *The Chemistry of Organosilicon Compounds Volume 2*, ed. Z. Rappoport and Y. Apeloig, Wiley, New York, **1998**, ch. 6, pp.267-354.
- ¹¹ H. H. Karsch, R. Richter, E. Witt, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 521, 185.
- ¹² W. Ando, Y. Hamada, A. Sekiguchi, K. Ueno, *Tetrahedron Letters*, **1982**, 23, 5323.
- ¹³ V. G. Nenajdenko, G. N. Varseev, V. N. Korotchenko, A. V. Shastin, E. S. Balenkova, *J. Fluorine. Chem.*, **2003**, 124, 115.
- ¹⁴ A. R. Bassindale, M. Borbaruah, S. J. Glynn, D. J. Parker, P. G. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1999**, 2099.
- ¹⁵ E. Mattmann, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 5422.
- ¹⁶ D. Ostendorf, L. Kirmaier, W. Saak, H. Marsmann, M. Weidenbruch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 2301.
- ¹⁷ W. S. Palmer, K. A. Woerpel, *Organometallics*, **1997**, 16, 4824.
- ¹⁸ A. Toshimitsu, T. Saeki, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9210.
- ¹⁹ L. J. Hounjet, M. Bierenstiel, M. J. Ferguson, R. McDonald, M. Cowie, *Dalton Trans.*, **2009**, 4213.

²⁰ A. Fürstner, M. Alcarazo, H. Krause, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12676. A. R Chianese, X. W. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2003**, 22, 1663.

²¹ a) G. Canepa, C. D. Brandt, H. Werner, *Organometallics*, **2004**, 23, 1140. b) J. Andrieu, J. M. Camus, P. Richard, R. Poli, L. Gonsalvi, F. Vizza, M. Peruzzini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 51.

Partie expérimentale

Synthèse de l'oxyde de phosphine-énamine 17

A une solution de **6** (68,8 mg ; 0,126 mmol) dans 1,5 mL d'éther, on ajoute de l'eau (3 μ L ; 0,164 mmol) à température ambiante. On laisse sous agitation 1h et on évapore sous vide. **17** est lavé deux fois au pentane et séché sous vide. On obtient une huile blanche (22 mg ; Rdt : 38%).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, THF- d_8 , δ ppm)

27,7

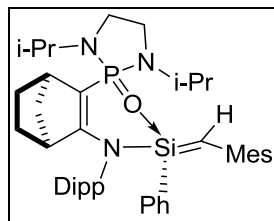
RMN ^1H (400 MHz, THF- d_8 , δ ppm)

1,20 (m, 1H, CH_2)	2,62 (s, 1H, CH_{tdp})
1,23 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,91 (s, 1H, CH_{tdp})
1,25 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,15 (m, 1H, CH_2)
1,31 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,25 (m, 3H, CH_2)
1,33 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,45 (sept-d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 7,0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,34 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,50 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,35 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,53 (sept, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,36 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,60 (sept-d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 8,9$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,37 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	7,23-7,31 (m, 3H, CH_{ar})
1,40 (m, 2H, CH_2)	8,72 (large, 1H, NH)
1,53 (m, 2H, CH_2)	
1,69 (m, 1H, CH_2)	

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, THF- d_8 , δ ppm)

20,4 (d, $J_{\text{PC}} = 1,4$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	22,0 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
20,6 (d, $J_{\text{PC}} = 4,1$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	22,2 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
21,2 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	24,2 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
21,2 (d, $J_{\text{PC}} = 8,6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	24,2 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

25,7 (d, $J_{PC} = 2,4$ Hz, CH ₂)	45,9 (d, $J_{PC} = 7,6$ Hz, CH ₂)
27,8 (s, CH _{i-Pr})	93,4 (d, $J_{PC} = 175,6$ Hz, N-C=C-P)
28,0 (s, CH _{i-Pr})	122,9 (s, C _{ar})
28,2 (s, CH ₂)	122,9 (s, CH _{ar})
39,6 (d, $J_{PC} = 8,0$ Hz, CH ₂)	126,7 (s, CH _{ar})
40,3 (d, $J_{PC} = 9,8$ Hz, CH ₂)	136,3 (s, C _{ar})
42,4 (d, $J_{PC} = 10,7$ Hz, CH _{tdp})	146,7 (s, C _{ar})
43,4 (d, $J_{PC} = 13,4$ Hz, CH _{tdp})	147,2 (s, C _{ar})
44,6 (d, $J_{PC} = 6,7$ Hz, CH _{i-Pr})	170,5 (d, $J_{PC} = 10,3$ Hz, N-C=C-P)
45,2 (d, $J_{PC} = 5,6$ Hz, CH _{i-Pr})	

Synthèse du silène 18

A une solution de **6** (117,4 mg ; 0,215 mmol) dans 1,5 mL d'éther, on ajoute le mésitaldéhyde (34,9 μ L ; 0,237 mmol) à température ambiante. Après agitation pendant 5 min, la solution est filtrée et gardée à -30°C . Après 12h, on obtient des cristaux rouges (90,7 mg ; Rdt : 61 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, THF- d_8 , δ ppm)

32,2

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, THF- d_8 , δ ppm)

-18,7 ($J_{\text{Si-P}} = 7,0$ Hz)

RMN ^1H (400 MHz, THF- d_8 , δ ppm)

0,37 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

0,54 (d, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,05 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,10 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,31 (m, 1H, CH_2)

1,36 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,39 (m, 2H, CH_2)

1,45 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,53 (d, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,59 (m, 1H, CH_2)

1,63 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,81 (m, 2H, CH_2)

1,96-2,17 (m, 9H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$)

2,80 (s, 1H, $\text{Si}=\text{CH}$)

2,82 (m, 1H, CH_{tdp})

2,93 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,10 (d, $J_{\text{PH}} = 5,8$ Hz, 1H, CH_{tdp})

3,34 (m, 1H, CH_2)

3,43 (m, 2H, CH_2)

3,46 (m, 1H, CH_2)

3,56 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,82 (sept-d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, $J_{\text{PH}} = 10,0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

4,29 (sept-d, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, $J_{\text{PH}} = 10,4$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

4,45 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

6,45 (large, 2H, CH_{Mes})

6,88 (dd, $J_{\text{HH}} = 6,4$ et 1,6 Hz, 1H, CH_{ar})

7,11 (large, 2H, CH_{Ph})

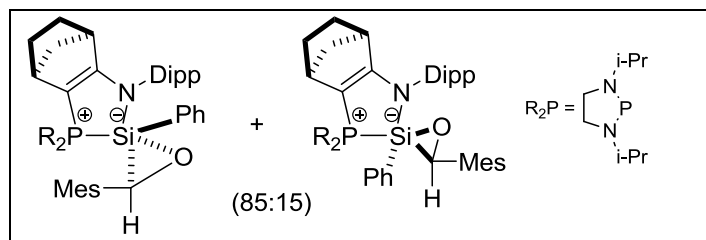
7,21 (tt, $J_{\text{HH}} = 7,6$ et < 1 Hz, 1H, CH_{ph})

7,27 (t, $J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, 1H, CH_{ar})

7,37 (dd, $J_{\text{HH}} = 1,6$ et 7,6 Hz, 1H, CH_{ar})

7,48 (large, 2H, CH_{Ph})**RMN ¹³C{¹H} (101 MHz, THF-d₈, δ ppm)**

19,8 (d, $J_{PC} = 1,9$ Hz, CH _{3i-Pr})	43,8 (d, $J_{PC} = 4,5$ Hz, CH _{i-Pr})
20,2 (d, $J_{PC} = 5,2$ Hz, CH _{3i-Pr})	46,3 (d, $J_{PC} = 12,5$ Hz, CH _{tdp})
20,4 (d, $J_{PC} = 1,7$ Hz, CH _{3i-Pr})	83,9 (d, $J_{PC} = 190,5$ Hz, N-C=C-P)
20,6 (d, $J_{PC} = 4,7$ Hz, CH _{3i-Pr})	117,3 (s, C _{Mes})
21,7 (s, CH _{3i-Pr})	123,1 (s, CH _{ar})
24,3 (s, CH _{3i-Pr})	124,5 (s, CH _{ar})
24,6 (s, CH _{3i-Pr})	125,6 (s, C _{Mes})
25,6 (s, CH _{3i-Pr})	126,2 (s, CH _{Ph})
25,9 (d, $J_{PC} = 2,5$ Hz, CH ₂)	127,1 (s, CH _{Mes})
26,3 (s, CH _{3i-Pr})	127,2 (s, CH _{Ph})
28,0 (s, CH _{i-Pr})	128,1 (s, CH _{ar})
28,4 (s, CH _{i-Pr})	135,3 (br, CH _{Ph})
28,7 (s, CH ₂)	138,1 (s, C _{Ph})
37,6 (d, $J_{PC} = 12,3$ Hz, CH ₂)	138,6 (d, $J_{PC} = 5,8$ Hz, C _{ar})
37,7 (d, $J_{PC} = 12,6$ Hz, CH ₂)	147,0 (s, C _{Mes})
39,6 (s, Si=C)	147,5 (s, C _{ar})
41,3 (d, $J_{PC} = 13,5$ Hz, CH _{tdp})	147,7 (s, C _{ar})
43,7 (d, $J_{PC} = 6,1$ Hz, CH _{i-Pr})	184,7 (d, $J_{PC} = 10,3$ Hz, N-C=C-P)

Synthèse du silaoxirane 19

A une solution de **6** (124 mg ; 0,23 mmol) dans 2mL de THF (2 mL) à -78 °C, on ajoute du mésitylaldéhyde (34 mg ; 0,23 mmol). Après concentration de la solution à 0,5 mL, des cristaux jaunes pâles sont obtenus à -60°C (82 mg ; Rdt : 52 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, THF- d_8 , 193K, δ ppm)

19' : 38,5

19'' : 36,6

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, THF- d_8 , 193K, δ ppm)

19' : -120,3 ($J_{\text{SiP}} = 86,1$ Hz)

19'': -123,4 ($J_{\text{SiP}} = 71,3$ Hz)

RMN ^1H (300 MHz, THF- d_8 , 193K, δ ppm)

19' : 0,12 (d, $J_{\text{HH}} = 5,3$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

0,39 (d, $J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,06 (d, $J_{\text{HH}} = 5,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,19 (large, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,28 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,29 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,32 (m, 1H, CH_2)

1,47 (d, $J_{\text{HH}} = 4,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,54 (m, 1H, CH_2)

1,61 (m, 2H, CH_2)

1,77 (m, 1H, CH_2)

2,00 (m, 1H, CH_2)

2,17 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$)

2,24 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$)

2,33 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$)

2,48 (d, $J_{\text{HH}} = 3,9$ Hz, 1H, CH_{tdp})

2,73 (s, CH_2)

2,98 (m, 1H, CH_2)

3,07 (m, 1H, CH_2)

3,14 (m, 1H, CH_{tdp})

3,25 (m, 1H, CH_2)

3,41 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,1$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,53 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,62 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

4,06 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

4,41 (d, $J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz, 1H, SiCH)

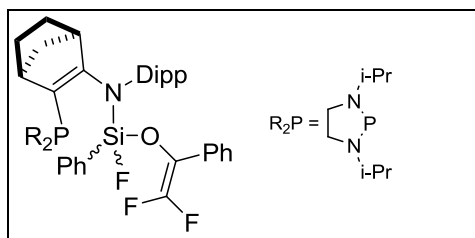
6,64 (m, 1H, CH_{ar})

6,74 (m, 1H, CH_{ar})

6,92 (m, 1H, CH _{ar})	7,27 (m, 1H, CH _{ar})
7,02 (m, 1H, CH _{ar})	7,46 (m, 1H, CH _{ar}).
7,12 (m, 1H, CH _{ar})	19'' : 4,30 (s, 1H, SiCH).
7,18 (m, 2H, CH _{ar})	

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, THF-d₈, 193K, δ ppm)

19' : 19,4 (s, CH ₃)	122,9 (s, CH _{ar})
20,4 (s, CH ₃ Mes)	123,3 (s, CH _{ar})
20,5 (s, CH ₃ Mes)	126,6 (s, CH _{ar})
20,5 (s, CH _{3i-Pr})	127,4 (s, CH _{ar})
20,9 (s, CH _{3i-Pr})	128,6 (s, CH _{ar})
21,2 (d, J _{PC} = 9,3 Hz, CH _{3i-Pr})	130,6 (s, CH _{ar})
22,8 (s, CH _{3i-Pr})	132,3 (s, CH _{ar})
23,7 (s, CH _{3i-Pr})	134,0 (s, CH _{ar})
24,1 (s, CH _{3i-Pr})	135,2 (d, J _{PC} = 2,3 Hz, CH _{ar})
25,4 (s, CH ₂)	135,9 (d, J _{PC} = 1,9 Hz, C _{ar})
27,9 (s, CH _{i-Pr})	139,2 (d, J _{PC} = 2,1 Hz, C _{ar})
28,4 (s, CH _{i-Pr})	139,7 (s, J _{PC} = 45,0 Hz, C _{ar})
29,0 (s, CH ₂)	139,8 (d, J _{PC} = 8,8 Hz, C _{ar})
38,6 (d, J _{PC} = 13,2 Hz, CH ₂)	140,6 (d, J _{PC} = 8,8 Hz, C _{ar})
38,7 (d, J _{PC} = 16,8 Hz, CH ₂)	141,4 (s, C _{ar})
41,0 (d, J _{PC} = 7,1 Hz, CH _{tdp})	145,6 (s, C _{ar})
44,6 (d, J _{PC} = 9,1 Hz, CH _{i-Pr})	147,6 (s, C _{ar})
44,9 (d, J _{PC} = 9,9 Hz, CH _{i-Pr})	190,0 (d, J _{PC} = 30,1 Hz, NC=CP).
45,3 (d, J _{PC} = 5,9 Hz, CH _{tdp})	19'' : 82,5 (d, J _{PC} = 23,5 Hz, SiCH)
45,9 (s, CH ₂)	100,3 (d, J _{PC} = 10,7 Hz, PC=CN)
64,9 (d, J _{PC} = 86,7 Hz, SiCH)	188,9 (d, J _{PC} = 31,4 Hz, NC=CP).
96,2 (d, J _{PC} = 10,9 Hz, PC=CN)	

Synthèse du fluorosilane 20

A une solution de **6** (196 mg ; 0,36 mmol) dans 5 mL de pentane à -78°C , on ajoute la trifluoroacétophénone (62,7 mg ; 0,36 mmol). Après retour à température ambiante, la solution est filtrée puis concentrée à 1 mL et mise à cristalliser à -30°C . On obtient des cristaux incolores (140,2 mg ; Rdt : 59%)

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, C_6D_6 , δ ppm) $20'$: 88,0 $20''$: 84,5**RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)**-58,5 (dddd, $^1J_{\text{SiF}} = 285,6$ Hz, $^4J_{\text{SiF}} = 2,2$ Hz, $^4J_{\text{SiF}} = 2,0$ Hz, $J_{\text{PSi}} = 1,8$ Hz)**RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282 MHz, C_6D_6 , δ ppm)** $20'$: -98,4 (d, $J_{\text{FF}} = 64,3$ Hz, CF)

CF)

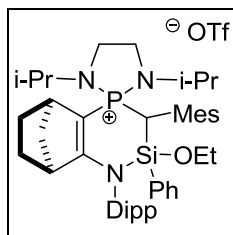
-113,6 (d, $J_{\text{FF}} = 64,2$ Hz, CF)-112,2 (d, $J_{\text{FF}} = 63,8$ Hz, CF)-132,5 (d, $J_{\text{PF}} = 116,3$ Hz, SiF)-132,1 (d, $J_{\text{PF}} = 114,8$ Hz, SiF) $20''$: -98,2 (dd, $J_{\text{FF}} = 63,8$ Hz, $J_{\text{PF}} = 4,0$ Hz,**RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6 , δ ppm)**0,79 (d, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)1,41 (m, 1H, CH_2)0,91 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)1,48 (m, 1H, CH_2)0,96 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)1,51 (m, 1H, CH_2)1,14 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)1,57 (m, 1H, CH_2)1,17 (d, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)2,61 (m, 1H, CH_{tdp})1,21 (s, 1H, CH_2)2,76 (sept-d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, $J_{\text{PH}} = 1,9$ Hz, 1H,1,32 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$) $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)1,36 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)2,78 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

2,91 (m, 2H, CH ₂)	6,88 (m, 1H, CH _{ar})
2,95 (m, 2H, CH ₂)	6,91 (m, 1H, CH _{ar})
3,07 (m, 1H, CH _{tdp})	6,96 (m, 1H, CH _{Ph})
3,62 (sept, $J_{HH} = 6,7$ Hz, 1H, CH _{i-Pr})	6,98 (m, 1H, CH _{ar})
3,72 (sept-d, $J_{HH} = 6,9$ Hz, $J_{PH} = 1,5$ Hz, 1H, CH _{i-Pr})	7,05 (m, 2H, CH _{ar})
6,85 (m, 1H, CH _{ar})	7,08 (m, 2H, CH _{ar}).

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, C₆D₆, δppm)

20' : 20,0 (d, $J_{CP} = 3,8$ Hz, CH _{3i-Pr})	131,5 (dd, $J_{CF} = 6,5$ et 1,4 Hz, C _{ar})
22,0 (d, $J_{CP} = 6,3$ Hz, CH _{3i-Pr})	135,2 (m, CH _{ar})
23,0 (d, $J_{CP} < 1,0$ Hz, CH _{3i-Pr})	138,2 (s, C _{ar})
23,1 (s, CH _{3i-Pr})	148,9 (dd, $J_{CF} = 1,1$ et 1,5 Hz, C _{ar})
24,5 (d, $J_{CF} = 1,5$ Hz, CH _{3i-Pr})	149,2 (dd, $J_{CF} = 3,0$ et $< 1,0$ Hz, C _{ar})
24,7 (s, CH _{3i-Pr})	149,3 (s, C _{ar})
25,0 (d, $J_{CF} = 1,5$ Hz, CH _{3i-Pr})	154,5 (dd, $J_{CF} = 285,5$ et 289,8 Hz, CF ₂)
25,4 (s, CH _{3i-Pr})	158,3 (dd, $J_{CP} = 28,2$ Hz, $J_{CF} = 1,5$ Hz, NC=CP).
26,5 (s, CH ₂)	20'' : 20,4 (d, $J_{CP} = 5,2$ Hz, CH _{3i-Pr})
27,4 (d, $J_{CF} = 2,8$ Hz, CH _{i-Pr})	21,4 (d, $J_{CP} = 5,8$ Hz, CH _{3i-Pr})
27,8 (s, CH ₂)	22,7 (d, $J_{CP} = 6,4$ Hz, CH _{3i-Pr})
28,7 (s, CH _{i-Pr})	22,9 (s, CH _{3i-Pr})
44,6 (d, $J_{CP} = 6,7$ Hz, CH ₂)	23,1 (s, CH _{3i-Pr})
46,3 (m, CH _{i-Pr})	24,6 (s, CH _{3i-Pr})
46,5 (s, CH ₂)	24,8 (s, CH _{3i-Pr})
46,9 (d, $J_{CP} = 3,0$ Hz, CH _{i-Pr})	25,3 (d, $J_{CF} = 2,5$ Hz, CH _{3i-Pr})
47,3 (d, $J_{CP} = 6,7$ Hz, NCH ₂)	26,5 (s, CH ₂)
49,0 (d, $J_{CP} = 25,5$ Hz, CH _{tdp})	27,9 (s, CH ₂)
49,2 (d, $J_{CP} = 30,1$ Hz, CH _{tdp})	28,2 (s, CH _{i-Pr})
113,8 (ddd, $J_{CP} = 38,6$ Hz, $J_{CF} = 17,7$ and $< 1,0$ Hz, PC=CN)	28,5 (d, $J_{CF} = 2,8$ Hz, CH _{i-Pr})
124,7 (s, CH _{ar})	45,5 (d, $J_{CP} = 7,1$ Hz, CH ₂)
125,0 (s, CH _{Ar})	46,8 (d, $J_{CP} = 3,3$ Hz, CH _{i-Pr})
126,5 (d, $J_{CP} = 3,4$ Hz, CH _{ar})	46,9 (s, CH ₂)
126,6 (d, $J_{CP} = 3,4$ Hz, CH _{ar})	47,3 (d, $J_{CP} = 7,1$ Hz, CH ₂)
127,8 (s, CH _{ar})	47,5 (s, CH _{i-Pr})
127,9 (s, CH _{ar})	47,9 (d, $J_{CP} = 26,7$ Hz, CH _{tdp})
128,2 (s, CH _{ar})	51,0 (d, $J_{CP} = 32,6$ Hz, CH _{tdp})
128,3 (s, CH _{ar})	114,0 (dd, $J_{CP} = 38,5$ Hz, $J_{CF} = 19,5$ Hz, PC=CN)
130,5 (ddd, $J_{CF} = 25,4, 10,8$ et 1,7 Hz, OC)	124,9 (s, CH _{ar})
130,8 (d, $J_{CF} < 1,0$ Hz, CH _{ar})	

126,8 (ddd, $J_{\text{CF}} = 0,7; 3,4$ et $6,1$ Hz, CH_{ar})	135,1 (s, CH_{ar})
127,8 (pseudo-t, $J_{\text{CF}} = 1,3$ Hz, CH_{ar})	138,8 (s, C_{ar})
128,0 (pseudo-t, $J_{\text{CF}} = 1,3$ Hz, CH_{ar})	147,9 (s, C_{ar})
128,3 (s, CH_{ar})	150,7 (s, C_{ar})
131,0 (s, CH_{ar})	154,5 (ddd, $J_{\text{CF}} = 289,2; 289,8$ et $1,0$ Hz, CF_2)
131,5 (ddd, $J_{\text{CF}} = 6,6; 3,0$ et $1,8$ Hz, C_{ar})	

Synthèse du silane 21

A une solution de **6** (127 mg ; 0,23 mmol) dans 3 mL d'éther à -78°C , on ajoute le mésitaldéhyde (34,5 mg ; 0,23 mmol). La solution est agitée pendant 10min et de l'éthyle triflate (41,4 mg ; 0,23 mmol) est ajouté. Après retour à température ambiante sur 12h, un précipité blanc apparaît. La filtration de la solution et un lavage avec deux fois 1 mL d'éther permet d'obtenir un solide blanc qui est séché sous vide et donne alors une poudre blanche (191 mg ; Rdt : 94 %).

Point de fusion : 337°C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

21' : 40,6

21'' : 38,4

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-25,3 (d, $J_{\text{SiP}} = 2,1$ Hz)

RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-78 (CF_3)

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-0,01 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz. 3H. $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,48 (m, 1H. CH_2)

0,26 (d, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz. 3H. $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,67 (m, 1H, CH_2)

0,90 (t, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 3H, CH_3)

1,82 (m, 1H, CH_2)

0,93 (d, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz. 3H. $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,97 (m, 1H, CH_2)

1,16 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,23 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$)

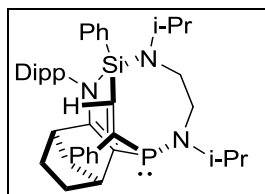
1,24 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,33 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{Mes}}$)

1,40 (d, $J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,77 – 3,52 (m, 1H, CH, NCH, NCH_2 , OCH_2)

3,91 (m, 1H, CH_{i-Pr})6,54-7,36 (m, 10H, CH_{ar})4,05 (d, $J_{PH} = 26,9$ Hz, 1H, PCH)**RMN $^{13}C\{^1H\}$ (101 MHz, CDCl₃, δ ppm)**17,5 (s, CH_{3i-Pr})47,3 (d, $J_{PC} = 5,7$ Hz, CH₂)20,1 (d, $J_{PC} = 4,3$ Hz, CH_{3i-Pr})47,4 (d, $J_{PC} = 11,3$ Hz, CH_{i-Pr})20,6 (s, CH₃)60,3 (s, OCH₂)20,7 (d, $J_{PC} = 1,2$ Hz, CH_{3i-Pr})88,8 (d, $J_{PC} = 119,7$ Hz, PC=CN)21,6 (d, $J_{PC} = 1,3$ Hz, CH_{3i-Pr})124,9 (d, $J_{PC} = 10,7$ Hz, C_{ar})21,8 (s, CH_{3i-Pr})125,2 (s, CH_{ar})22,0 (d, $J_{PC} = 1,8$ Hz, CH_{3i-Pr})125,3 (s, CH_{ar})22,6 (d, $J_{PC} = 1,4$ Hz, CH_{3i-Pr})127,9 (d, $J_{PC} = 3,3$ Hz, C_{ar})22,7 (d, $J_{PC} = 6,8$ Hz, CH_{3i-Pr})128,6 (s, CH_{Ph})24,7 (d, $J_{PC} = 1,8$ Hz, CH₂)129,4 (s, CH_{Ph})25,0 (s, CH_{3Mes})130,6 (d, $J_{PC} = 3,4$ Hz, CH_{Mes})25,8 (s, CH_{3Mes})131,0 (d, $J_{PC} = 2,9$ Hz, CH_{Mes})25,9 (s, CH_{3Mes})132,1 (s, CH_{Ph})28,2 (s, CH_{i-Pr})134,3 (d, $J_{PC} < 1$ Hz, C_{ar})28,7 (s, CH₂)134,7 (s, CH_{ar})28,8 (s, CH_{i-Pr})136,6 (d, $J_{PC} = 4,9$ Hz, C_{ar})33,8 (d, $J_{PC} = 53,9$ Hz, PCH)138,0 (s, C_{Ph})39,6 (d, $J_{PC} = 8,6$ Hz, CH₂)138,1 (d, $J_{PC} = 9,6$ Hz, C_{ar})40,4 (d, $J_{PC} = 9,6$ Hz, CH₂)147,1 (s, C_{ar})43,6 (d, $J_{PC} = 7,9$ Hz, CH_{tdp})148,2 (s, C_{ar})44,4 (d, $J_{PC} = 6,5$ Hz, CH_{tdp})185,4 (d, $J_{PC} = 12,6$ Hz, PC=CN).47,2 (d, $J_{PC} = 4,8$ Hz, CH_{i-Pr})

Synthèse de la phosphine *P*-chirale 22

A une solution de **6** (150,9 mg ; 0,276 mmol) dans 2 mL de THF à température ambiante on ajoute le phénylacétylène (60,7 μ L ; 0,553 mmol). Après 10h d'agitation, tous les composés volatils sont éliminés sous vide et le solide est purifié par cristallisation dans l'éther à -30°C . Des cristaux jaunes sont obtenus (139,3 mg ; Rdt : 32,1 %).

Point de fusion : $173-174^{\circ}\text{C}$

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

41,7 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-32,5 (d, $J_{\text{PSi}} = 1,7$ Hz)

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

0,61 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

0,72 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

0,91 (d, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

0,92 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

0,94 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

0,98 (m, 1H, CH_2)

1,32 (m, 1H, CH_2)

1,05 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,07 (m, 1H, CH_2)

1,71 (m, 1H, CH_2)

1,14 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,25 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,43 (m, 1H, CH_2)

1,67 (m, 1H, CH_2)

2,70 (m, 1H, CH_{tdp})

2,97 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,10 (m, 2H, CH_2)

3,34 (m, 3H, CH, CH_2)

3,48 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, CH_{iPr})

3,60 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, CH_{iPr})

6,19 (d, $J_{\text{PH}} = 10,9$, 1H, $\text{SiCH}=\text{CP}$)

6,66 (m, $J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, 2H, CH_{ar})

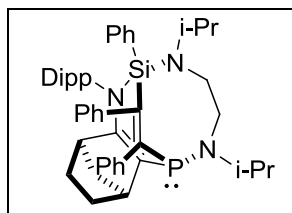
6,94 (pseudo-t, $J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, 2H, CH_{ar})

7,02-7,27 (m, 7H, CH_{ar})

7,45 ppm (m, $J_{\text{HH}} = 8,1$ Hz, 2H, CH_{ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

21,3 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	57,9 (d, $J_{\text{PC}} = 43,5$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
23,5 (d, $J_{\text{PC}} = 5,8$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	111,09 (d, $J_{\text{PC}} = 6,2$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
23,9 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	125,1 (s, CH_{ar})
24,3 (d, $J_{\text{PC}} = 5,8$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	127,6 (s, CH_{ar})
25,2 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	127,8 (s, CH_{ar})
25,3 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	128,1 (s, CH_{ar})
25,6 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	128,2 (s, CH_{ar})
27,0 (d, $J_{\text{PC}} = 1,7$ Hz, CH_2)	128,3 (s, CH_{ar})
27,3 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	128,7 (s, CH_{ar})
27,9 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	135,0 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, $\text{SiCH}=\text{CP}$)
28,2 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	136,4 (s, C_{ar})
28,9 (s, CH_2)	136,9 (s, CH_{ar})
45,2 (d, $J_{\text{PC}} = 2,2$ Hz, CH_2)	140,6 (s, C_{ar})
45,8 (d, $J_{\text{PC}} = 3,9$ Hz, s, CH_2)	148,3 (s, C_{ar})
47,3 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, CH_{tdp})	148,7 (d, $J_{\text{PC}} = 29,1$ Hz, C_{ar})
48,1 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	150,4 (s, C_{ar})
49,4 (d, $J_{\text{PC}} = 45,4$ Hz, CH_{tdp})	158,1 (d, $J_{\text{PC}} = 6,8$ Hz, $\text{NC}=\text{CP}$)
50,4 (d, $J_{\text{PC}} = 11,2$ Hz, CH_2)	160,5 (d, $J_{\text{PC}} = 29,1$ Hz, $\text{SiCH}=\text{CP}$).

Synthèse de la phosphine *P*-chirale 23

A une solution de **6** (939,1 mg ; 1,72 mmol) dans 15 mL de THF à température ambiante, on ajoute le diphénylacétylène (307,3 mg ; 1,72 mmol). Après 3h d'agitation la solution est concentrée et mise à cristalliser à -30°C . Des cristaux jaunes sont obtenus (1,02 g ; Rdt : 83,3 %)

Point de fusion : $182-183^{\circ}\text{C}$

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

46,6 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-29,2 (d, $J_{\text{PSi}} = 2,1$ Hz)

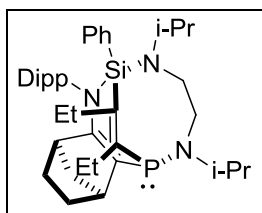
RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,32 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	1,88 (m, 2H, CH_2)
0,91 (d, $J_{\text{HH}} = 6,1$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,10 (m, 1H, CH_2)
0,96 (d, $J_{\text{HH}} = 6,1$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,92 (m, 1H, CH_{tdp})
1,54 (d-pseudo-t, $J_{\text{HH}} = 6,7$ et 1,8 Hz, 1H, CH_2)	3,19 (m, 3H, CH_{tdp} , $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$, CH_2)
1,31 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,50 (dd, $J_{\text{HH}} = 13,5$ et 6,5 Hz, 1H, CH_2)
1,39 (m, 2H, CH_2)	3,68 (m, 2H, CH_{iPr} , CH_2)
1,45 (d, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,97 (m, 2H, CH_{iPr} , CH_2)
1,24 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	4,24 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,54 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	6,44-7,38 (m, 18H, CH_{ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

22,4 (d, $J_{\text{PC}} = 5,3$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	23,1 (d, $J_{\text{PC}} = 7,3$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
22,7 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	23,3 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

23,8 (s, CH _{3i-Pr})	126,4 (s, CH _{ar})
24,7 (s, CH _{3i-Pr})	127,1 (s, CH _{ar})
25,2 (s, CH _{3i-Pr})	128,1 (s, CH _{ar})
26,6 (d, $J_{PC} = 2,9$ Hz, CH ₂)	128,3 (s, CH _{ar})
27,1 (s, CH _{i-Pr})	129,3 (s, CH _{ar})
27,7 (s, CH _{3i-Pr})	131,2 (s, CH _{ar})
28,1 (s, CH ₂)	131,4 (s, CH _{ar})
28,1 (s, CH _{i-Pr})	131,6 (s, CH _{ar})
45,8 (s, CH ₂)	136,4 (s, CH _{ar})
45,9 (s, CH ₂)	132,7 (s, C _{ar})
47,1 (d, $J_{PC} = 1,0$ Hz, CH _{tdp})	140,4 (s, C _{ar})
47,6 (d, $J_{PC} = 41,0$ Hz, CH _{tdp})	143,2 (d, $J_{PC} = 1,0$ Hz, C _{ar})
48,3 (s, CH _{i-Pr})	143,6 (s, C _{ar})
50,1 (d, $J_{PC} = 11,1$ Hz, CH ₂)	145,8 (d, $J_{PC} = 35,7$ Hz, SiC=CP)
57,2 (d, $J_{PC} = 42,5$ Hz, CH _{i-Pr})	147,1 (s, C _{ar})
114,7 (d, $J_{PC} = 15,7$ Hz, PC=CN)	148,8 (s, C _{ar})
124,2 (s, CH _{ar})	155,5 (d, $J_{PC} = 4,3$ Hz, NC=CP)
124,3 (s, CH _{ar})	156,8 (d, $J_{PC} = 34,2$ Hz, SiC=CP)
124,5 (s, CH _{ar})	

Synthèse de la phosphine *P*-chirale 24

A une solution de **6** (500,1 mg ; 0,916 mmol) dans 3 mL de THF à température ambiante on ajoute le diéthylacétylène (0,6 mL ; 6 eq). Après 96h d'agitation tous les composés volatils sont éliminés sous vide et le solide est lavé avec trois fois 3 ml de pentane (526,9 mg ; Rdt : 88,8 %)

Point de fusion : 193-194°C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

42,9 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

-25,4 (d, $J_{\text{PSi}} = 3,2$ Hz)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

0,52 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

0,78 (t, $J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, 3H, CH_3)

1,09 (m, 1H, CH_2)

1,15 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,17 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,27 (d, $J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,31 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,32 (t, $J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, 3H, CH_3)

1,37 ($J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,15-1,40 (m, 2H, CH_2)

1,49 (m, 2H, CH_2)

1,77 (m, 2H, CH_2)

1,97 (m, $J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 1H, CH_2)

2,13 (m, 2H, CH_2)

2,48 (m, 2H, CH_2)

2,79 (m, 2H, CH_2)

2,87 (m, 1H, CH_{tdp})

3,04 (m, 1H, CH_2)

3,18 (m, $J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 1H, CH_{tdp})

3,36 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$, CH_2)

3,45 (m, 2H, CH_2)

3,73 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,88 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

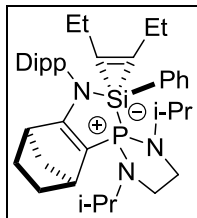
5,40-7,40 (m, 8H, CH_{ar}).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

12,3 (s, CH_3)

12,4 (d, $J_{\text{PC}} = 6,5$ Hz, CH_3)

20,5 (s, CH _{3i-Pr})	47,0 (d, $J_{PC} = 41,8$ Hz, CH _{tdp})
21,5 (d, $J_{PC} = 6,4$ Hz, CH _{3i-Pr})	48,1 (d, $J_{PC} = 11,3$ Hz, CH ₂)
21,9 (s, CH _{3i-Pr})	56,6 (d, $J_{PC} = 46,0$ Hz, CH _{i-Pr})
22,5 (d, $J_{PC} = 5,4$ Hz, CH _{3i-Pr})	111,6 (d, $J_{PC} = 9,0$ Hz, PC=CN)
22,6 (s, CH _{3i-Pr})	123,3 (s, CH _{ar})
23,5 (s, CH _{3i-Pr})	123,5 (s, CH _{ar})
24,3 (s, CH _{3i-Pr})	125,9 (s, CH _{ar})
25,6 (d, $J_{PC} = 2,5$ Hz, CH ₂)	126,4 (s, CH _{ar})
25,7 (d, $J_{PC} = 1,7$ Hz, CH ₂)	128,1 (s, CH _{ar})
25,9 (s, CH _{i-Pr})	133,4 (s, C _{ar})
26,4 (s, CH _{3i-Pr})	135,4 (s, CH _{ar})
26,5 (s, CH _{i-Pr})	139,29 (s, C _{ar})
27,1 (s, CH ₂)	146,6 (s, C _{ar})
28,8 (d, $J_{PC} = 58,4$ Hz, CH ₂)	148,3 (s, C _{ar})
43,9 (d, $J_{PC} = 3,3$ Hz, s, CH ₂)	138,3 (d, $J_{PC} = 4,1$ Hz, SiC=CP)
44,2 (d, $J_{PC} = 2,2$ Hz, CH ₂)	154,3 (d, $J_{PC} = 5,2$ Hz, NC=CP)
45,5 (d, $J_{PC} = 1,8$ Hz, CH _{tdp})	155,4 (d, $J_{PC} = 26,3$ Hz, SiC=CP).
46,8 (s, CH _{i-Pr})	

Synthèse du silirène 25

A une solution de **6** (400,4 mg ; 0,734 mmol) dans 2 mL de THF à température ambiante, on ajoute le diéthylacétylène (1,6 mL ; 20 eq). Après 10h d'agitation, tous les composés volatils sont éliminés sous vide et le solide est purifié par cristallisation dans l'éther à -30°C . Des cristaux incolores sont obtenus (263,8 mg ; Rdt : 55,5%)

Point de fusion : $192-193^{\circ}\text{C}$

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, THF- d_8 , 233 K, δ ppm)

70,7 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, THF- d_8 , 233 K, δ ppm)

-99,3 (d, $J_{\text{PSi}} = 29,9$ Hz)

RMN ^1H (300 MHz, THF- d_8 , 233 K, δ ppm)

0,30 (t, $J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, 3H, CH_3)

1,68 (m, 2H, CH_2)

0,42 (d, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,23 (m, 1H, CH_{tdp})

0,51 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,26-2,56 (m, 2H, CH_2)

0,85 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,78 (m, 2H, CH_2)

0,86 (m, 1H, CH_2)

2,91 (m, 1H, CH_{tdp})

0,98 (d, $J_{\text{HH}} = 5,9$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,95-3,09 (m, 2H, CH_2)

1,06-1,17 (m, 12H, CH_3)

3,27 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

1,18 (m, 1H, CH_2)

3,74 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, CH_{ipr})

1,33 (m, 1H, CH_2)

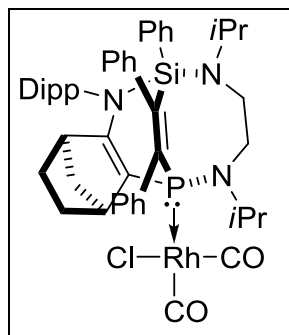
6,92-7,55 (m, 8H, CH_{ar})

1,48 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

1,61 (m, 3H, CH_2)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, THF- d_8 , 233 K, δ ppm)

10,4 (s, CH_3)	44,0 (d, $J_{\text{PC}} = 3,1$ Hz, CH_{tdp})
12,3 (d, $J_{\text{PC}} = 2,4$ Hz, CH_3)	44,8 (d, $J_{\text{PC}} = 8,5$ Hz, CH_2)
16,4 (d, $J_{\text{PC}} = 3,2$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	45,5 (d, $J_{\text{PC}} = 18,6$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
19,9 (d, $J_{\text{PC}} = 5,7$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	46,8 (d, $J_{\text{PC}} = 29,3$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
20,2 (d, $J_{\text{PC}} = 9,7$ Hz, CH_2)	118,8 (d, $J_{\text{PC}} = 31,9$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
20,6 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	122,0 (s, CH_{ar})
20,7 (d, $J_{\text{PC}} = 2,8$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	122,1 (s, CH_{ar})
21,6 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	124,9 (s, CH_{ar})
21,7 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	125,7 (s, CH_{ar})
21,9 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	127,1 (s, CH_{ar})
21,9 (s, CH_2)	133,1 (s, CH_{ar})
23,1 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	134,3 (d, $J_{\text{PC}} = 20,5$ Hz, C_{ar})
24,8 (s, CH_2)	138,4 (s, C_{ar})
25,3 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	145,3 (s, C_{ar})
25,6 (s, CH_2)	146,0 (s, C_{ar})
25,8 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	154,1 (d, $J_{\text{PC}} = 41,1$ Hz, $\text{SiC}=\text{C}$)
41,0 (d, $J_{\text{PC}} = 7,1$ Hz, CH_2)	159,5 (d, $J_{\text{PC}} = 22,2$ Hz, $\text{SiC}=\text{C}$)
43,6 (d, $J_{\text{PC}} = 5,1$ Hz, CH_{tdp})	162,5 (d, $J_{\text{PC}} = 31,6$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
43,9 (s, CH_2)	

Synthèse du complexe 26

A une solution de $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (30,1 mg ; 0,077 mmol) dans 2 mL de CH_2Cl_2 à température ambiante, on ajoute **23** (99,8 mg ; 0,154 mmol). La solution est agitée pendant 15min et tous les résidus volatils sont éliminés sous courant de CO. Le solide jaune obtenu (129 mg ; Rdt : 91,2%) est lavé avec une fois 1 mL de pentane et séché sous flux de CO.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

73,0 (s)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, CDCl_3 , δ ppm)-27,3 (d, $J_{\text{PSi}} = 6,0$ Hz)**RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)**

0,44 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	1,85 (m, $J_{\text{HH}} = 10,5$ Hz, 1H, CH_2)
1,20 (d, $J_{\text{HH}} = 6,1$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,01 (m, 1H, CH_2)
1,28 (m, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,73 (m, 1H, CH_2)
1,37 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,85 (m, 1H, CH_{tdp})
1,40 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,38-3,75 (m, 8H, CH, CH_{tdp} , CH_2)
1,46 (m, $J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	4,33 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,20-1,50 (m, 3H, CH_2)	6,20-7,45 (m, 18H, CH_{ar})

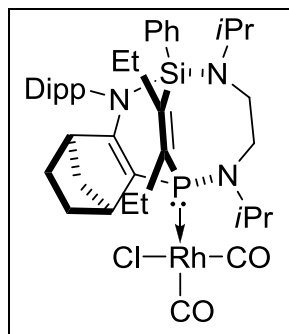
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

21,4 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	24,9 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
23,7 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	25,0 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
23,9 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	25,4 (s, CH_2)
24,0 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	27,1 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

27,7 (s, CH _{3i-Pr})	127,0 (s, CH _{ar})
27,9 (s, CH _{i-Pr})	128,0 (s, CH _{ar})
29,4 (s, CH ₂)	128,2 (s, CH _{ar})
44,5 (s, CH ₂)	130,8 (s, CH _{ar})
47,3 (s, CH ₂)	131,7 (s, CH _{ar})
47,3 (d, $J_{PC} = 12,8$ Hz, CH _{tdp})	137,2 (s, CH _{ar})
48,0 (s, CH _{i-Pr})	130,7 (s, C _{ar})
48,2 (d, $J_{PC} = 22,1$ Hz, CH _{tdp})	140,0 (s, C _{ar})
48,9 (d, $J_{PC} = 4,0$ Hz, CH ₂)	144,0 (s, C _{ar})
53,2 (d, $J_{PC} = 14,7$ Hz, CH _{i-Pr})	144,4 (s, C _{ar})
103,4 (d, $J_{PC} = 59,3$ Hz, PC=CN)	146,7 (s, C _{ar})
124,5 (s, CH _{ar})	149,2 (s, C _{ar})
124,8 (s, CH _{ar})	149,4 (d, $J_{PC} = 8,7$ Hz, SiC=CP)
125,0 (s, CH _{ar})	153,5 (d, $J_{PC} = 27,0$ Hz, SiC=CP)
125,8 (s, CH _{ar})	164,6 (d, $J_{PC} = 3,3$ Hz, NC=CP)
126,5 (s, CH _{ar})	173,4 (large, CO)
126,8 (s, CH _{ar})	182,0 (large, CO)

IR (KBr, cm⁻¹, ν_{CO})

2079,6 ; 1992,1

Synthèse du complexe 27

A une solution de $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (29,9 mg ; 0,077 mmol) dans 2 mL de CH_2Cl_2 à température ambiante, on ajoute **24** (96,7 mg ; 0,154 mmol). La solution est agitée pendant 15min et tous les résidus volatils sont éliminés sous courant de CO. Le solide jaune obtenu (121,2 mg ; Rdt : 93,5 %) est lavé avec une fois 1 mL de pentane et séché sous flux de CO.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

79,5 (large, $J_{\text{RhP}} = 141.8$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-24,1 (d, $J_{\text{PSi}} = 7,6$ Hz)

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

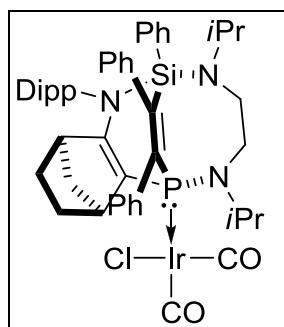
0,24 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$)	1,40-1,52 (m, 2H, CH_2)
0,71 (m, $J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, 3H, CH_3)	1,83 (m, 1H, CH_2)
1,03 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$)	1,96 (m, 1H, CH_2)
1,19 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$)	2,37 (m, 1H, CH_2)
1,20-1,30 (m, 2H, CH_2)	2,74 (m, 1H, CH_{tdp})
1,23 (d, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$)	2,96 (m, 3H, CH_2)
1,27 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$)	3,13-3,52 (m, 7H, CH_2 , $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$, CH_{tdp})
1,32 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$)	3,78 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,36 (d, $J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$)	4,21 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,41 (m, $J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 3H, CH_3)	5,60-8,30 (m, 8H, CH_{ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

11,3 (s, CH ₃)	52,5 (d, $J_{PC} = 14,2$ Hz, CH _{i-Pr})
15,7 (d, $J_{PC} = 2,2$ Hz, CH ₃)	101,8 (d, $J_{PC} = 57,9$ Hz, PC=CN)
22,3 (s, CH _{3i-Pr})	124,4 (s, CH _{ar})
23,6 (s, CH _{3i-Pr})	124,9 (s, CH _{ar})
23,8 (s, CH _{3i-Pr})	126,9 (s, CH _{ar})
24,8 (s, CH ₂)	127,7 (s, CH _{ar})
25,0 (s, CH _{3i-Pr})	129,5 (s, CH _{ar})
25,2 (s, CH _{3i-Pr})	126,8 (s, CH _{ar})
26,8 (s, CH _{i-Pr})	131,8 (s, C _{ar})
27,0 (s, CH _{3i-Pr})	136,7 (s, CH _{ar})
27,2 (d, $J_{PC} = 12,4$ Hz, CH ₂)	139,5 (s, C _{ar})
27,8 (s, CH _{i-Pr})	146,6 (s, C _{ar})
29,9 (s, CH ₂)	146,9 (d, $J_{PC} = 6,3$ Hz, SiC=CP)
32,3 (d, $J_{PC} = 35,1$ Hz, CH ₂)	149,4 (s, C _{ar})
43,9 (s, CH ₂)	151,0 (d, $J_{PC} = 25,9$ Hz, SiC=CP)
46,7 (d, $J_{PC} = 4,6$ Hz, CH ₂)	165,1 (s, NC=CP)
46,8 (d, $J_{PC} = 8,3$ Hz, CH _{tdp})	182,4 (dd, $J_{PC} = 137,4$ Hz, $J_{RhC} = 57,9$ Hz,
48,0 (s, CH _{i-Pr})	CO)
48,5 (d, $J_{PC} = 24,8$ Hz, CH _{tdp})	182,4 (dd, $J_{PC} = 13,4$ Hz, $J_{RhC} = 71,7$ Hz, CO)
48,5 (d, $J_{PC} = 4,2$ Hz, CH ₂)	

IR (KBr, cm⁻¹, ν_{CO})

2076,5 ; 1993,6

Synthèse du complexe 28

A une solution de $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (26,5 mg ; 0,039 mmol) dans 2 mL de CH_2Cl_2 à température ambiante, on ajoute **23** (57,2 mg ; 0,079 mmol). La solution est alors placée sous 1 atm de CO et tous les composés volatils sont éliminés sous flux de CO. Le solide jaune obtenu (69,3 mg ; Rdt : 87 %) est lavé avec quatre fois 1 ml de pentane et séché sous vide.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

70,9 (large).

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-27,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 7,9$ Hz).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

0,45 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	1,79 (m, 1H, CH_2)
1,10 (d, $J_{\text{HH}} = 5,4$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	1,99 (d, $J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz, 1H, CH_2)
1,21 (pseudo-t, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,86 (m, 1H, CH_{tdp})
1,36 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,92 (m, 1H, CH_2)
1,41 (d, $J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,40-3,60 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$, CH_{tdp} , CH_2)
1,47 (d, $J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,67 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,58 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,88 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,18 (m, 1H, CH_2)	4,49 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,30-1,42 (m, 2H, CH_2)	6,20-7,50 ppm (m, 18H, CH_{ar}).

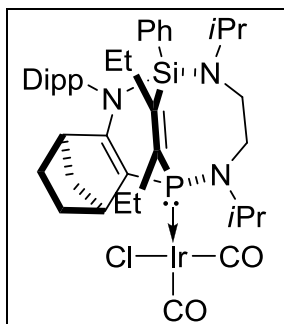
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

21,2 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	23,8 (s, CH_3)
22,0 (s, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$)	24,7 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

24,9 (s, CH _{3i-Pr})	126,8 (s, CH _{ar})
25,7 (s, CH ₂)	127,1 (s, CH _{ar})
27,0 (s, CH _{i-Pr}),	128,1 (s, CH _{ar})
27,9 (s, CH _{i-Pr})	128,2 (s, CH _{ar})
27,9 (s, CH _{3i-Pr})	130,6 (s, CH _{ar})
30,1 (s, CH ₂)	131,8 (s, CH _{ar})
44,4 (s, CH ₂)	137,2 (s, CH _{ar})
47,2 (s, CH ₂)	130,6 (s, C _{ar})
47,4 (d, $J_{PC} = 7,8$ Hz, CH _{tdp})	139,9 (s, C _{ar})
47,9 (s, CH _{i-Pr})	143,8 (s, C _{ar})
48,4 (d, $J_{PC} = 13,4$ Hz, CH _{tdp})	144,3 (s, C _{ar})
48,8 (s, CH ₂)	147,6 (s, C _{ar})
52,7 (d, $J_{PC} = 12,3$ Hz, CH _{i-Pr})	149,3 (s, C _{ar})
106,4 (d, $J_{PC} = 47,3$ Hz, PC=CN)	149,6 (d, $J_{PC} = 7,8$ Hz, SiC=CP)
124,6 (s, CH _{ar})	154,9 (d, $J_{PC} = 24,7$ Hz, SiC=CP)
124,8 (s, CH _{ar})	166,1 (d, $J_{PC} = 3,2$ Hz, NC=CP)
125,2 (s, CH _{ar})	170,0 (large, CO)
126,0 (s, CH _{ar})	178,0 (large, CO).
126,6 (s, CH _{ar})	

IR (KBr, cm⁻¹, ν_{CO})

2063,9 ; 1977,2

Synthèse du complexe 29

A une solution de $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (28,9 mg ; 0,043 mmol) dans 2 mL de CH_2Cl_2 à température ambiante, on ajoute **24** (54,0 mg ; 0,086 mmol). La solution est agitée pendant 15min et tous les résidus volatils sont éliminés sous vide. Le solide est alors lavé au pentane (1 mL) et séché sous vide (71,3 mg ; 86,1 %). Le solide est alors placé sous 1 atm de CO et tous les composés volatils sont éliminés sous flux de CO. Le solide jaune obtenu (67,1 mg ; Rdt : 85,6 %) est lavé avec quatre fois 1 mL de pentane et séché sous vide.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

76,4 (s).

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

-24,0 (d, $J_{\text{PSi}} = 8,4$ Hz).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

0,23 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,38 (m, 1H, CH_2)
0,71 (m, $J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 3H, CH_3)	2,73 (s, 1H, CH_{tdp})
1,05 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,92 (m, 3H, CH_2)
1,19 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,10-3,62 (m, 7H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$, CH_{tdp} , CH_2)
1,21-1,34 (m, 14H, CH_2 , CH_3)	3,79 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,3$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,34-1,44 (m, 8H, CH_3 , CH_2)	4,37 (m, 1H, CH)
1,81 (m, $J_{\text{HH}} = 10,8$, 1H, CH_2)	5,60-8,20 (m, 8H, CH_{ar}).
1,97 (d, $J_{\text{HH}} = 7,7$ Hz, 1H, CH_2)	

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

11,0 (s, CH_3)	48,4 (d, $J_{\text{PC}} = 1,8$ Hz, CH_2)
15,7 (s, CH_3)	52,2 (d, $J_{\text{PC}} = 11,5$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
22,4 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	102,0 (d, $J_{\text{PC}} = 66,8$ Hz, $\text{PC}=\text{CN}$)
23,2 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	124,5 (s, CH_{ar})
23,5 (d, $J_{\text{PC}} = 6,4$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	125,0 (s, CH_{ar})
23,6 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	126,9 (s, CH_{ar})
23,7 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	127,0 (s, CH_{ar})
24,3 (s, CH_2)	127,8 (s, CH_{ar})
25,0 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	129,5 (s, CH_{ar})
25,1 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	131,6 (s, C_{ar})
26,8 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	136,6 (s, CH_{ar})
27,1 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	136,7 (s, CH_{ar})
27,3 (d, $J_{\text{PC}} = 13,5$ Hz, CH_2)	139,32 (s, C_{ar})
27,8 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	146,6 (s, C_{ar})
30,0 (s, CH_2)	148,5 (d, $J_{\text{PC}} = 8,9$ Hz, $\text{SiC}=\text{CP}$)
32,0 (d, $J_{\text{PC}} = 32,2$ Hz, CH_2)	149,4 (s, C_{ar})
43,8 (s, CH_2)	151,6 (d, $J_{\text{PC}} = 36,0$ Hz, $\text{SiC}=\text{CP}$)
46,7 (d, $J_{\text{PC}} = 8,2$ Hz, CH_{tdp})	166,3 (s, $\text{NC}=\text{CP}$)
46,8 (d, $J_{\text{PC}} = 3,7$ Hz, CH_2)	169,7 (large, CO)
48,0 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	176,7 (large, CO)
48,4 (d, $J_{\text{PC}} = 18,9$ Hz, CH_{tdp})	

IR (KBr, cm^{-1} , ν_{CO})

2058,6 ; 1978,3

Chapitre 4

Synthèse d'un disilyne stabilisé par des ligands phosphine

A- INTRODUCTION

I Disilyne

En chimie du carbone (organique), les dérivés à liaisons triples, comme les alcynes, sont particulièrement courants et permettent la synthèse d'architectures moléculaires complexes. Par contre en chimie du silicium les dérivés à liaisons triples sont extrêmement rares.

Ainsi, ce n'est que cinq ans après la préparation du premier disilène¹ stable en 1981 que West et Sekiguchi ont réussi à piéger le premier disilyne transitoire **I** par l'anthracène via une réaction de Diels-Alder conduisant au composé **II** (schéma 1).² Cependant, à cause du faible encombrement stérique des groupements méthyles, le disilyne **I** reste une espèce transitoire.

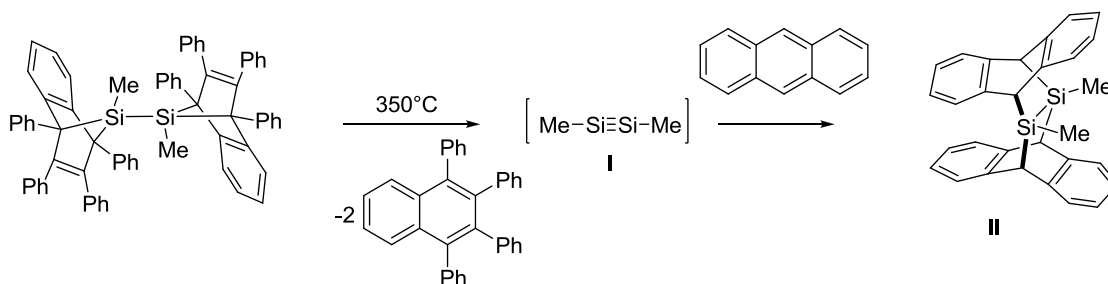


Schéma 1 : Synthèse et piégeage du premier disilyne intermédiaire

Ces disilynes ne sont pas stables et s'isomérisent rapidement par migration-1,2 ou se dimérisent.³ Les calculs ont prévu que l'introduction de groupements électro-donneurs très volumineux tel que le 2,4,6-tris[bis(triméthylsilyl)méthyl]phényle (Tbt) devrait permettre de stabiliser de façon cinétique les disilynes.⁴

En 2004, Sekiguchi isole le premier disilyne **III** qui est stabilisé par des substituants très volumineux qui empêchent ainsi toute dimérisation (schéma 2).⁵

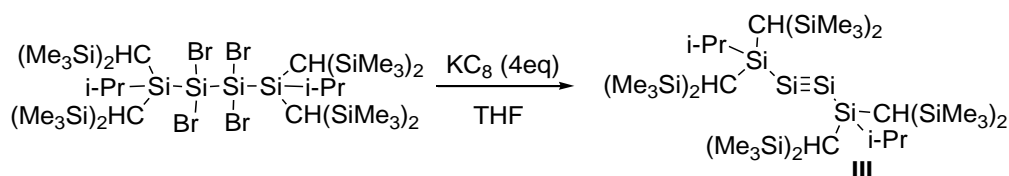


Schéma 2 : Synthèse du premier disilyne stable

Le disilyne **III** présente une longueur de liaison Si≡Si de 2,062 Å qui correspond bien à la distance prévue par les calculs théoriques (2,093 Å). Ce composé montre également une

structure coudée *trans* autour de la triple liaison Si≡Si avec un angle Si≡Si-Si de 137,4° ce qui a pour effet de donner deux liaisons- π non équivalentes (liaison- π dans le plan moléculaire et celle hors du plan) (schéma 3).

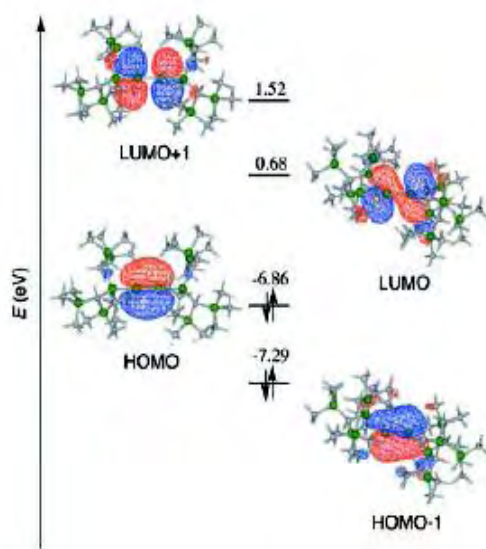


Schéma 3 : Orbitales moléculaires du disilyne
(HF/6-311G(d)//B3LYP/6-31G(d))

Les calculs théoriques effectués sur cette structure indiquent que la HO et la BV+1 sont des orbitales présentant une symétrie typique pour des liaisons- π (p_z - p_z) alors que la HO-1 et la BV sont des orbitales principalement π (p_z - p_z) avec une légère contribution de la σ^* de la liaison centrale Si-Si. De plus, ces calculs montrent que la BV est basse en énergie et donc l'écart HO-BV est relativement faible. De ce fait, les disilynes présentent une absorption importante en UV- visible, à 690 nm, contrairement aux alcynes qui eux n'absorbent qu'à des longueurs plus courtes (236 nm pour le phénylacétylène). De plus, ce faible écart HO-BV et la BV basse en énergie devraient conduire à des disilynes très réactifs.

II Réactivité des disilynes

II-1) Réactions d'addition-1,2 sur les liaisons π

Les disilynes réagissent avec les amines ou les boranes⁶ par des réactions classiques des espèces insaturées comme l'addition 1,2 pour conduire à des disilènes (schéma 4).

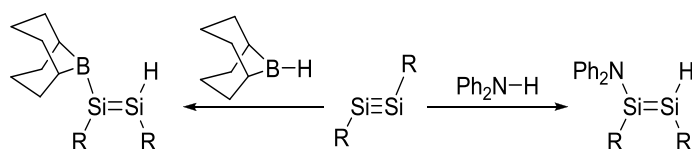


Schéma 4 : Réactions d'addition 1,2

Avec les alcools, ils réagissent avec deux équivalents pour donner le disilane correspondant (schéma 5).⁷

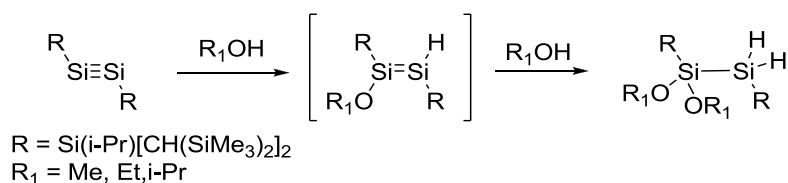


Schéma 5 : Réaction d'addition 1,2 avec les alcools

II-2) Réactivité particulière des disilynes vis-à-vis des alcènes et des alcynes

L'addition entre le disilyne et le 2-butène conduit à la formation d'un produit de cyclo-addition [2+2] sans activation photochimique ou thermique du système.

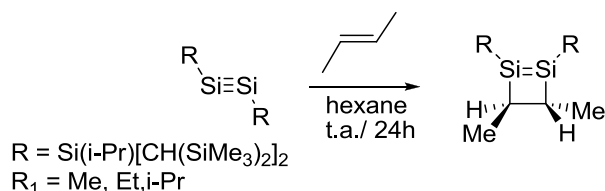


Schéma 6 : Réaction de cyclo-addition [2+2] avec les alcènes

Les calculs théoriques montrent que cette réaction de cyclo-addition passe par une première étape de cyclo-addition [2+1] concertée faisant intervenir la HO de l'alcène avec la BV du disilyne et la BV de l'alcène avec la HO du disilyne. Cette cyclo-addition [2+1] conduit à un intermédiaire de type silylène. Le produit de cyclo-addition [2+2] est finalement obtenu par l'insertion du silylène dans la liaison Si-C du silirane formé précédemment.⁸ Cette réactivité, qui peut être rapprochée de celle des silylènes, s'explique par la présence d'orbitales liantes et anti-liantes qui sont perpendiculaires entre elles (géométrie coudée du disilyne) comme observé pour le silylène. A cela s'ajoute un écart HO-BV relativement faible et une orbitale anti-liante basse en énergie (schéma 7).

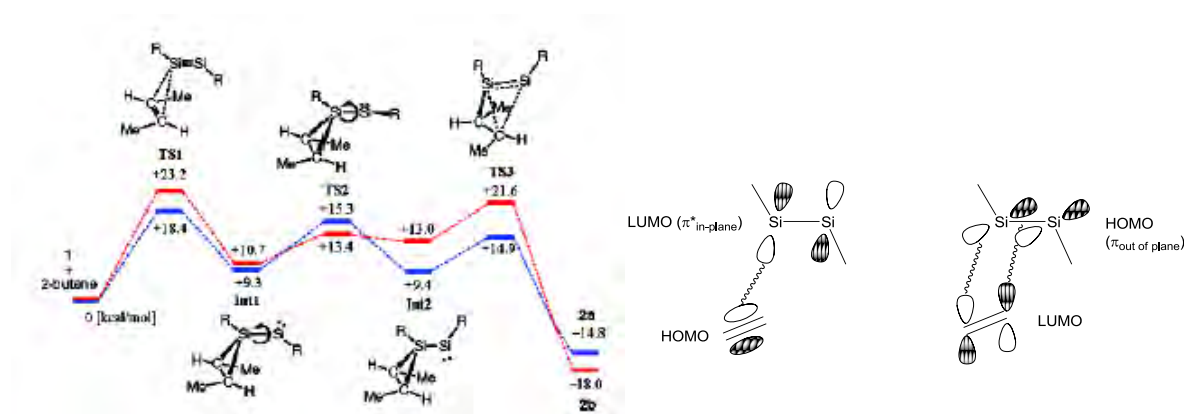


Schéma 7 : Profil énergétique de la réaction d'addition entre le disilyne et le 2-butène. (B3LYP/[Si, 6-311+G(2df) ; C et H, 6-31 G(d)]/B3LYP/3-21G*). Orbitales mises en jeu.

Cette réactivité est totalement atypique comparée aux alcènes et aux alcynes qui ne conduisent à ce type de cyclo-addition [2+2] que sous activation photochimique ou thermique.

Tokitoh a réussi à empêcher la réaction d'extension de cycle et à piéger le premier produit de cyclo-addition [2+1]⁹ en faisant réagir le disilyne **IV** avec le diméthylbutadiène.¹⁰ Dans ce cas le silylène formé transitoirement est piégé par une deuxième réaction de cycloadition [2+1] pour former **V** (schéma 8).

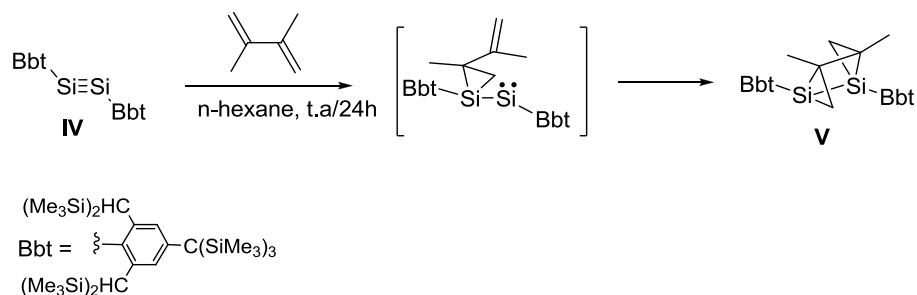


Schéma 8 : Piégeage de l'intermédiaire de cyclo-addition concerté [2+1] entre le disilyne et le butadiène

II-3) Formation de complexes avec des bases de Lewis

Contrairement à l'addition d'alcènes et d'alcynes qui conduisent à la formation d'un silylène après une première cyclo-addition concertée [2+1], l'addition de nitriles conduit à la formation rapide d'un complexe disilyne-nitrile (σ -coordination) **VI**. Ce dernier évolue par attaque nucléophile de l'anion silicié sur le carbone de la fonction nitrile pour conduire au

produit de cyclo-addition [2+2] **VII**. L'addition de deux autres équivalents de nitrile conduit alors à la formation du tricycle **VIII** (schéma 10).

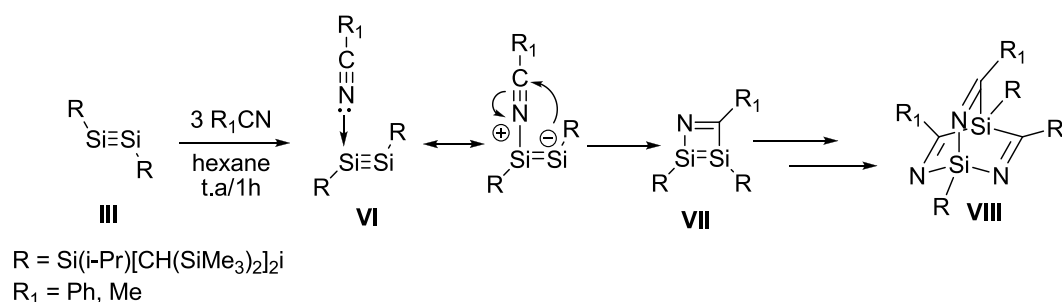


Schéma 10 : Réaction étape par étape du disilyne avec les nitriles

Tout comme les nitriles, des composés σ -donneurs tels que les NHC se coordinent sur un des centres siliciés du disilyne pour donner des complexes stables de disilyne-NHC **IX** (schéma 11).¹¹

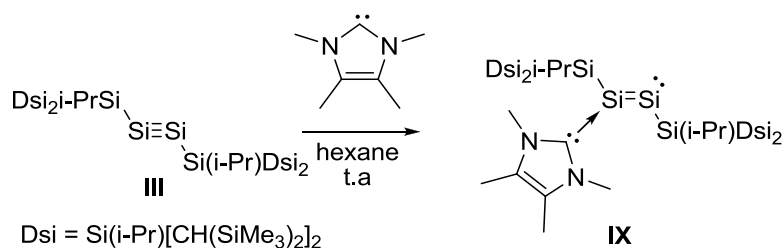


Schéma 11 : Complexation du disilyne par un NHC

Ces deux exemples montrent clairement que les disilynes acceptent facilement les nucléophiles pour former des complexes stables.

III Bis-adduits de disilyne avec deux bases de Lewis

La complexation des disilynes par des ligands fortement donneurs d'électrons, tels que les carbènes *N*-hétérocycliques (NHC), est un processus fortement exothermique ($\Delta E = -69,44$ kcal/mol) et des bis-adduits ont ainsi été préparés.¹² Cette coordination stabilise thermodynamiquement et cinétiquement les disilynes et, en particulier, cela a permis d'isoler un disilyne dichloré **X** stabilisé par deux ligands NHC (schéma 12). Par ailleurs, Roesky a

également synthétisé un disilyne **XI** stabilisé par des ligands de type imine qui coordinent intramoléculairement les deux centres siliciés.¹³

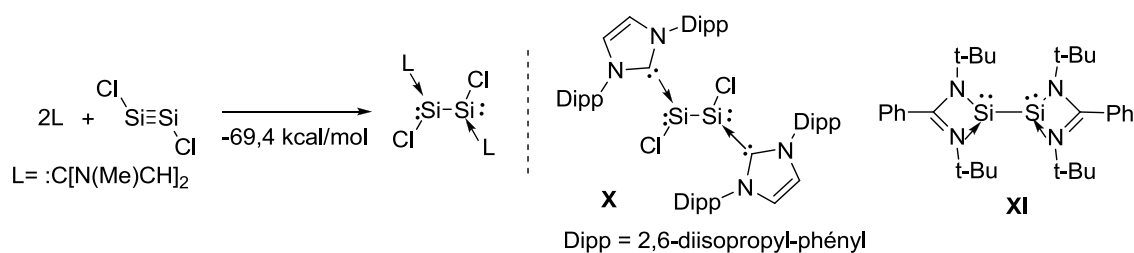


Schéma 12 : Energie de réaction entre le disilyne et un carbène (B3LYP/6-311+G**). Complexes de disilyne

Très peu d'études sur la réactivité de ces complexes de disilyne ont été réalisées. On peut cependant mentionner la réaction de **III** avec Br_2 qui conduit à la formation du dérivé tétrabromé **XII**⁷ alors que sur **XI** on observe la formation du sila-ylure bromé **XIII**¹⁴ (schéma 13).

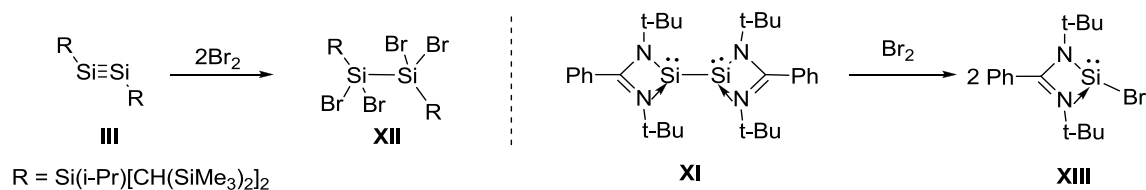


Schéma 13 : réactivité vis-à-vis de Br_2 du disilyne **III** et du complexe de disilyne **XI**

La réaction du complexe de disilyne **XI** avec une cétone conduit à la formation du siloxane cyclique à quatre chaînons **XV**. Les auteurs postulent que la réaction commence par les deux cyclo-additions [2+1] sur chacun des centres siliciés pour former transitoirement le bis-sila-oxirane **XIV** comme intermédiaire réactionnel.¹⁵ Ce résultat confirme le comportement de bis-silylèneoïde des disilynes (schéma 14).

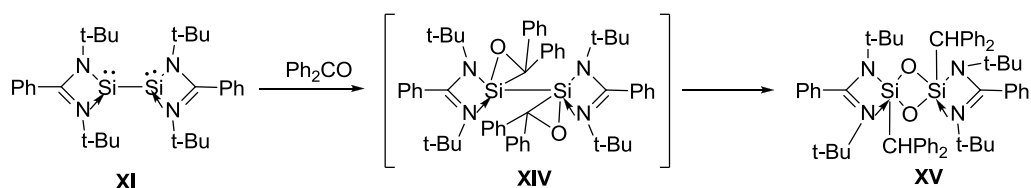


Schéma 14 : réactivité vis-à-vis des dérivés carbonylés

Malgré le peu de données sur la réactivité de ces complexes de disilyne, il semble que les centres siliciés se comportent comme des complexes α,β -bis-silylène-donneurs. De ce fait, il est raisonnable d'envisager de moduler la structure et la réactivité de ces complexes de disilyne en jouant sur la nature des ligands.

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que la complexation d'un silylène par un ligand phosphine conduisait à une stabilisation efficace. Aussi nous pouvons entrevoir une stabilisation efficace d'un disilyne par des ligands phosphine et pourquoi pas une réactivité originale.

B- RESULTATS ET DISCUSSION

I Synthèse et caractérisation

La réduction du dérivé trichlorosilane **30** par trois équivalents de lithium conduit à la formation du complexe de disilyne **31**. Ce produit est stable dans des conditions inertes et peut être isolé aisément par cristallisation dans le pentane à -30 °C (rdt = 13,4 %, cristaux rouges) (schéma 15).

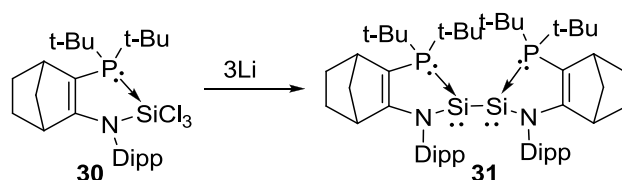


Schéma 15 : Synthèse du complexe de disilyne **31**

La RMN ^{29}Si montre un signal en doublet dédoublé à -18,5 ppm avec des constantes de couplage silicium-phosphore de $^1J_{\text{PSi}} = 192,1$ Hz et $^2J_{\text{PSi}} = 60,1$ Hz indiquant la présence de deux atomes de phosphore dans la molécule. La large constante de couplage $^1J_{\text{PSi}}$ a déjà été observée pour les sila-ylures et indique une connectivité directe P-Si. La RMN ^{31}P présente un seul singulet dans la région des phosphoniums à 34,7 ppm avec la même constante de couplage que celle observée en RMN ^{29}Si . Ce déplacement est légèrement plus déblindé par rapport au précurseur **30** (2,2 ppm). La présence d'un seul signal en RMN ^{31}P indique un arrangement symétrique des deux fonctions sila-ylures.

La structure moléculaire du complexe de disilyne **31** a été déterminée sans ambiguïté grâce à l'analyse structurale par diffraction des rayons-X, qui montre deux siliciums tri-coordinés ainsi qu'une liaison entre ces deux atomes. La longueur de liaison Si-Si de 2,331 Å est à priori dans la gamme des liaisons simples (2,327 Å) mais elle est plus courte que celles observées pour les autres disilynes complexés par des bases de Lewis (2,393 - 2,413 Å).^{12,13} Bien que la liaison P-Si (2,327 Å) reste dans la gamme des liaisons simples, elle est légèrement plus longue que celle du sila-ylure (2,319 Å) ce qui indique l'absence d'interaction- π entre l'atome de phosphore et de silicium. Contrairement à tous les disilynes qui ont des structures coudées *trans*,^{5,10} celui-ci présente une structure coudée *cis* avec les deux fragments azotés du même

coté. La structure montre également que les atomes de silicium sont légèrement moins pyramidalisés ($\Sigma\text{Si}_\alpha = 330^\circ$) que dans le sila-ylure ($\Sigma\text{Si}_\alpha = 299^\circ$, figure 1) sans doute à cause de la forte contrainte stérique.

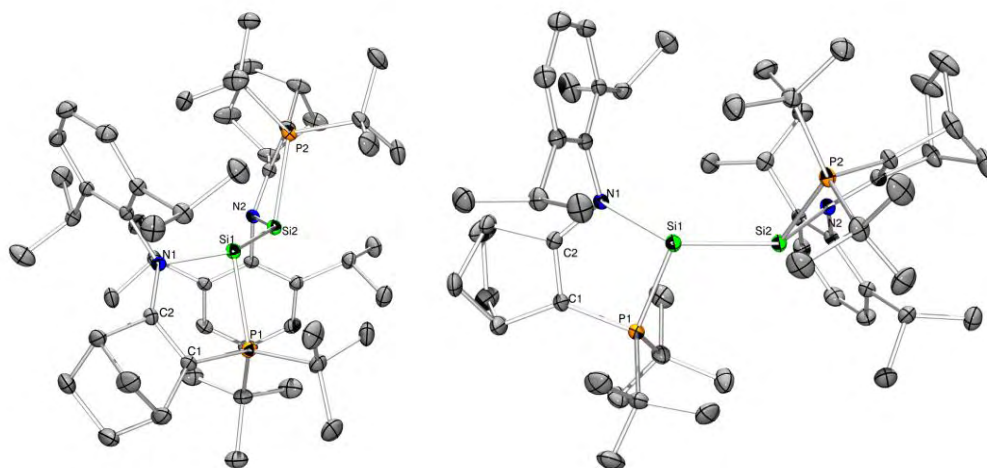


Figure 1: Structure moléculaire de **31**. Longueurs de liaison en [Å] et angles en [°] :
 Si1-Si2 : 2,331 ; Si1-P1 : 2,327 ; P1-C1 : 1,760 ; C1-C2 : 1,375 ; C2-N1 : 1,360 ; N1-Si1 : 1,881
 P1-Si1-Si2 : 103,64 ; N1-Si1-Si1 : 137,60 ; N1-Si1-P1 : 88,41 ; Si1-P1-C1 : 93,03 ; C2-N1-Si1 : 113,65

II Calculs théoriques

Afin de mieux comprendre les propriétés de ce complexe de disilyne, des calculs théoriques DFT ont été effectués par le Pr. F. Cossio. Les paramètres géométriques sont en parfait accord avec les données expérimentales (Si-Si : 2,323 Å et Si-P : 2,314 Å). L'ordre de liaison de Wiberg de 1,262 pour la liaison Si-Si est plus grand que celui attendu pour une liaison simple. Par contre, celui calculé pour la liaison Si-P reste inchangé par rapport au sila-ylure (0,85). Ces données théoriques confirment l'influence des ligands sur la structure. En effet, avec le ligand phosphine, on observe une augmentation de l'ordre de liaison Si-Si ce qui suggère une liaison multiple partielle comparée au ligand isonitrile qui lui donne clairement une liaison simple Si-Si (ordre de liaison 0,839). Le caractère de liaison multiple dans le complexe de disilyne **31** est probablement due à une augmentation de l'hyperconjugaison négative entre les deux centres siliciés ($n_{\text{Si}}-\sigma^*_{\text{SiP}}$) plutôt qu'entre le centre silicié et le centre phosphoré ($n_{\text{Si}}-\sigma^*_{\text{PC}}$) comme indiqué par la faible interaction Si-P (schéma 16).

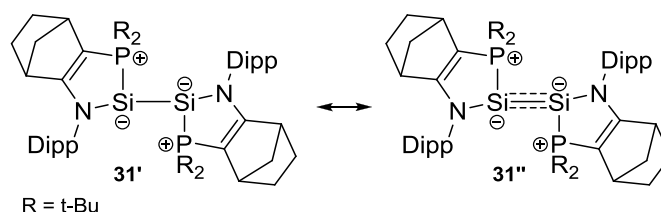
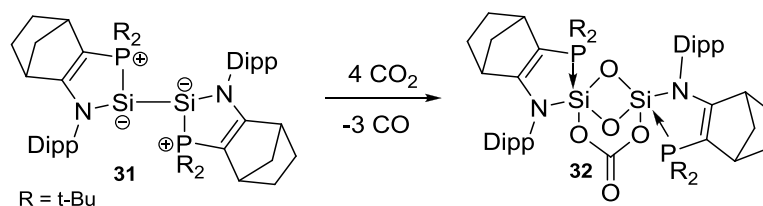


Schéma 16: Liaison multiple partielle

III Réactivité avec le CO₂

Bien que le complexe de disilyne soit stable à température ambiante sous conditions inertes, il présente une forte réactivité vis-à-vis du CO₂. En effet, après quelques minutes de réaction entre du CO₂ gazeux et **31**, à température ambiante, on observe la formation de l'adduit **32** présentant deux siliciums penta-coordinés ainsi que la production de CO gazeux (schéma 17).

Schéma 17 : Réactivité de **31** avec le CO₂

En RMN ³¹P, on observe deux singulets à -6,5 et -7,5 ppm ce qui suggère la formation d'une paire de diastéréoisomères. Les siliciums penta-coordinés sont clairement indiqués en RMN ²⁹Si par des signaux en doublet dédoublés à des champs forts, typiques de cet état de valence, à -100,7 (³J_{PSi} = 7,7 Hz et ¹J_{PSi} = 121,9 Hz) et -101,6 ppm (³J_{PSi} = 7,6 Hz et ¹J_{PSi} = 120,2 Hz).^{15b} Les grandes constantes de couplage J_{PSi} sont clairement en faveur d'une interaction directe P-Si. En RMN ¹³C, on observe deux triplets à 148,8 et 148,9 ppm (J_{PC} = 4,6 Hz), confirmant la fonction carbonate et la symétrie de la molécule **32**.

La structure obtenue par diffraction des rayons-X montre l'absence de la liaison Si-Si (2,415 Å) et la présence d'une structure cyclique disiloxane formée avec le groupe carbonate (figure 2). Les deux atomes de silicium penta-coordinés sont au centre d'une bipyramide trigonale très légèrement déformée avec les atomes de phosphore et d'oxygène (n'appartenant pas au carbonate) en position apicale (P₁-Si₁-O₁ = et P₂-Si₂-O₂ = 173,27°, ΣSi_α = 359,7°). La liaison apicale P-Si présente une longueur de 2,498 Å ce qui est similaire à celle observée pour le

sila-oxirane penta-coordiné **19** (2,491 Å). De même on observe que la liaison apicale Si-O (1,742 Å) est allongée comparée aux liaisons équatoriales (Si-O : 1,665 et 1,717 Å).

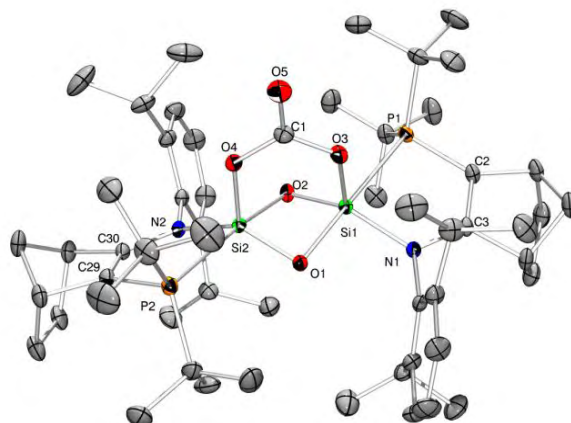


Figure 2 : Structure moléculaire de **32**. Longueurs de liaison en [Å] et angles en [°] :
 Si1-O1 : 1,742 ; Si1-O2 : 1,665 ; Si1-O3 : 1,717 ; Si1-P1 : 2,498 ; Si1-N1 : 1,782 ; P1-C2 : 1,764 ;
 C2-C3 : 1,358 ; C3-N1 : 1,395 ; C1-O3 : 1,346 ; C1-O4 : 1,340 ; C1-O5 : 1,201
 Si1-O1-Si2 : 90,38 ; O1-Si1-N1 : 95,56 ; O1-Si1-P1 : 173,27 ; O2-Si1-O3 : 103,78 ; O2-Si1-N1 : 142,39 ;
 O2-Si1-P1 : 91,36 ; O3-Si1-N1 : 113,55 ; O3-Si1-P1 : 90,01 ; N1-Si1-P1 : 84,39

IV Etudes mécanistiques (caractérisation du CO formé).

Dans la réaction de **31** avec le CO₂, trois atomes d'oxygène et une molécule de dioxyde de carbone sont capturés ce qui implique que **31** réagit avec quatre équivalents de CO₂ pour former **32** et trois équivalents de CO sont libérés. Le monoxyde de carbone formé a été caractérisé et quantifié par réaction avec un complexe de Rh(I)-COD (**39**). Il est bien connu que le complexe **39** réagit avec CO, de façon quantitative, par réaction d'échange du ligand COD avec les CO pour donner le complexe de Rh(I) dicarbonylé **40**. Afin de doser par RMN ¹H le CO dégagé nous avons refait la réaction en introduisant un excès de 20 % de **39** (1,8 eq) (schéma 18).

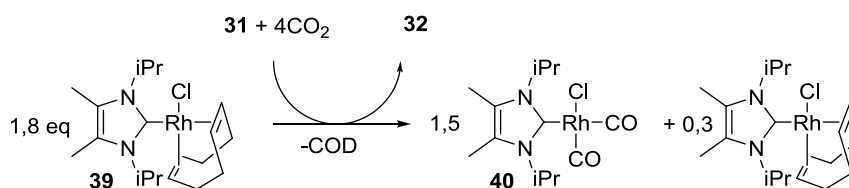


Schéma 18 : Piégeage du CO par le complexe de Rh(I)-COD

La formation du complexe dicarbonylé **40** a été vérifiée par analyse infrarouge qui montre les deux bandes d'absorption caractéristiques à 1989 et 2074 cm^{-1} .¹⁶ Le spectre RMN ^1H montre après réaction, des déplacements chimiques à 2,20 (CH_2) et 5,56 ppm (CH) qui correspondent aux signaux du COD libre [1,64 et 2,12 ppm (CH_2) et 5,25 ppm (CH) pour le COD complexé]. Ces analyses confirment que la réaction d'échange de ligands a bien eu lieu.

La quantité de CO produit a été confirmée par l'analyse du mélange réactionnel en RMN ^1H . L'intégration montre la consommation de 1,5 équivalents de complexe de Rh(COD) **39** par rapport au complexe de disilyne **31** pour donner le complexe dicarbonylé correspondant **40** en quantité stœchiométrique. Ceci montre la production de trois équivalents de CO par équivalent de complexe de disilyne **31**. De plus, la précision du dosage de CO produit a été également confirmée par l'excès (20 %) de complexe **39** qui est resté intact après la réaction (figure 3).

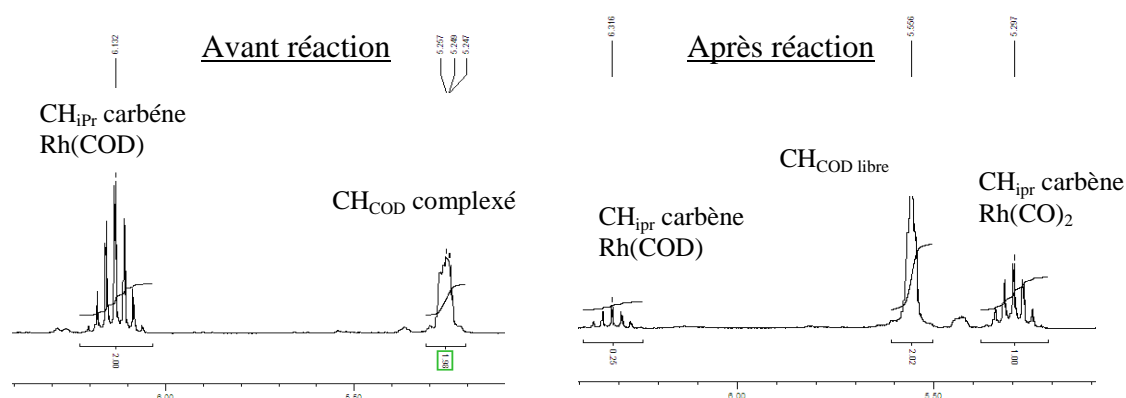
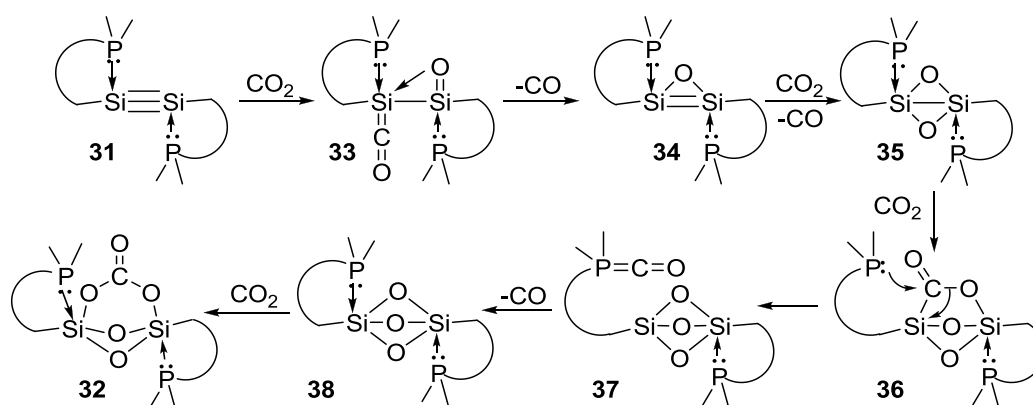


Figure 3 : Spectres RMN ^1H avant réaction avec le CO_2 et après réaction

IV-1) Mécanisme proposé

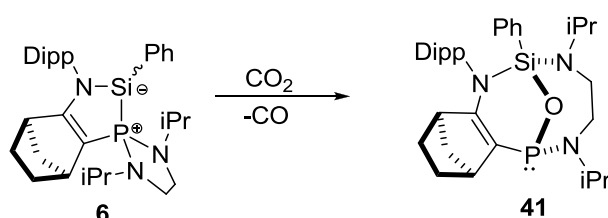
En tenant compte que l'atome de phosphore n'intervient pas, la réaction se fait probablement par une réaction de type oléfination de Peterson¹⁷ au lieu d'une réaction de Wittig (schéma 19). L'addition d'un premier équivalent de CO_2 conduirait à la formation d'un intermédiaire **33** présentant une fonction silacétène et une fonction silanone. Le silacétène étant connu pour être labile,¹⁸ il va libérer un CO pour donner un oxa-disilirène **34**. Après un processus similaire avec un deuxième équivalent de CO_2 (réaction de Peterson et élimination de CO) le 2,4-dioxabicyclo-[1.1.0]-disilane **35** réagirait avec un troisième équivalent de CO_2 pour se transformer en adduit **36**.¹⁹ La réaction de type Peterson ne pouvant plus avoir lieu,

l'élimination du CO est alors probablement assistée par le ligand phosphine qui attaque la fonction ester induisant la migration de l'atome d'oxygène porté par le carbone vers le centre silicié pour former un silicate tricyclique. Cette assistance de la base de Lewis conduirait à la formation de **37** puis de **38** après l'élimination d'une troisième molécule de CO. Le silicate tricyclique **38** inconnu à ce jour dû à sa haute réactivité²⁰ serait piégé par un quatrième équivalent de CO₂ pour donner le produit final **32** qui est très stable même après chauffage à 180 °C pendant 12h.

Schéma 19 : Mécanisme proposé pour la formation de **32**

V Réduction du CO₂ par le sila-ylure de phosphonium **6**

Le sila-ylure de phosphonium **6** réagit également avec le CO₂ gazeux, à température ambiante, avec libération de monoxyde de carbone, pour former de façon diastéréosélective la phosphine *P*-chirale tricyclique **41** avec un atome d'oxygène en pont entre le phosphore et le silicium (schéma 20). La formation du CO a été confirmée par la réaction de piégeage en utilisant le complexe de Rh(I)COD (**39**) comme pour la réaction du disilyne **31** avec le CO₂.

Schéma 20 : Réduction du CO₂ par le sila-ylure **6**

La RMN ^{31}P montre un signal unique (100,3 ppm) qui indique que la réaction procède de façon diastéréosélective via un processus de résolution cinétique dynamique comme observé lors de la réaction du sila-ylure **6** avec les dérivés acétyléniques (chapitre 3).

La structure obtenue par diffraction des rayons-X confirme sans ambiguïté la formation de la phosphine *P*-chirale **41** avec la présence d'une structure tricyclique et une configuration inversée, au niveau du silicium, par rapport à celle du sila-ylure majoritaire ce qui montre la diastéréosélectivité de la réaction (figure 4).

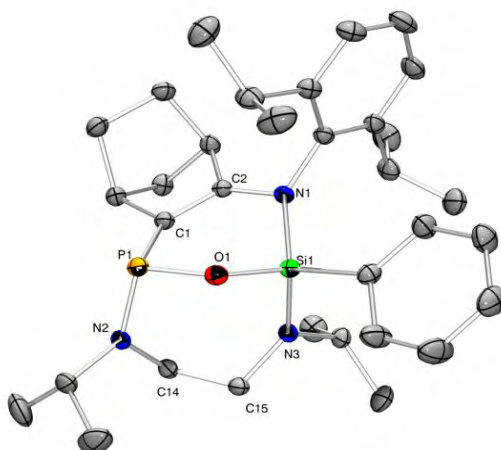


Figure 4 : Structure moléculaire de **41**. Longueurs de liaison en (Å) et angles en (°) :
 P-O : 1,668 ; Si-O : 1,655 ; P-C1 : 1,803 ; C1-C2 : 1,356 ; C2-N1 : 1,406 ; N1-Si : 1,747
 Si-N3 : 1,707 ; N3-C15 : 1,473 ; C14-C15 : 1,538 ; C14-N4 : 1,469 ; C14-P : 1,680
 Si-O-P : 124,06 ; C1-P-N2 : 101,03 ; N1-Si-N3 : 111,90 ; P-C1-C2 : 128,93
 C1-C2-N1 : 126,80 ; C2-N1-Si : 111,96

Contrairement au cas du disilyne **31** où les ligands phosphine ne sont pas directement impliqués et où la réaction procède via une réaction d'oléfination de Peterson, la réaction de **6** avec le CO_2 passe probablement par une étape de sila-Wittig conduisant au silacétène **42**. Ce dernier étant labile il perd facilement une molécule de CO ²¹ pour conduire à l'intermédiaire **43** qui présente un atome de phosphore penta-coordiné. L'isomérisation de **43** via une réaction de « ligand coupling » donne la phosphine *P*-chirale **41** (schéma 21).²²

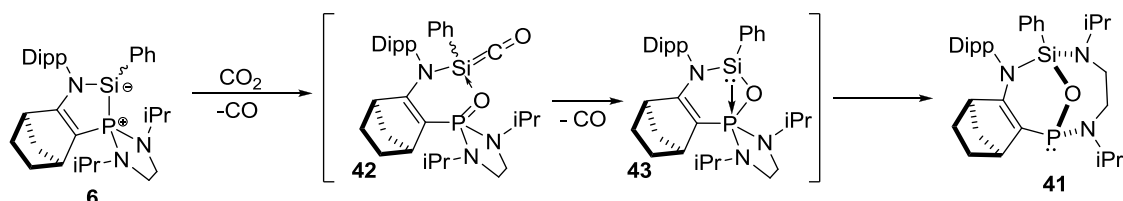


Schéma 21 : Mécanisme de formation de la phosphine *P*-chirale **41**

Ces résultats démontrent que, comme le disilyne **31**, les sila-ylures de phosphonium sont également capables de réduire le CO₂ en CO dans des conditions douces.

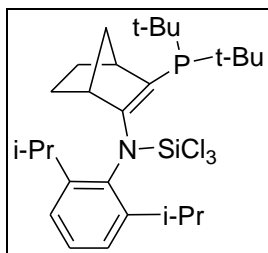
VI Conclusion

Nous avons donc synthétisé le premier complexe de disilyne **31** stabilisé par des ligands phosphine. La structure par diffraction de rayons-X montre l'influence de ces ligands sur la liaison Si-Si qui est plus courte comparée aux autres complexes de disilynes connus. La réactivité de ce complexe vis-à-vis du CO₂ conduit à une réduction directe du CO₂ en CO. Une réactivité similaire a également été observée avec le sila-ylure de phosphonium **6**, bien que le mécanisme proposé soit différent. Cette réduction du CO₂ sans l'intervention d'un catalyseur organométallique est un résultat particulièrement important. En effet, cela permet, d'une part, d'entrevoir des nouveaux procédés pour générer du CO de façon simple et rapide avec un faible coût énergétique pour des applications synthétiques et, d'autre part, d'entrevoir des systèmes de piégeage du CO₂ pour résoudre les problèmes posés par ce gaz à effet de serre.

Références bibliographiques

- ¹ R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science*, **1981**, 214, 1343.
- ² A. Sekiguchi, S. Zigler, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4241.
- ³ N. Takagi, S. Nagase, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2775.
- ⁴ S. Nagase, K. Kobayashi, N. Takagi, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 611, 264.
- ⁵ A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinobe, *Science*, **2004**, 305, 1755.
- ⁶ K. Takeuchi, M. Ikoshi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 930.
- ⁷ A. Sekiguchi, M. Ichinohe, R. Kinjo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, 79, 825.
- ⁸ R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7766.
- ⁹ J. S. Han, T. Sasamori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 2546.
- ¹⁰ T. Sasamori, K. Hironaka, Y. Sugiyama, N. Takagi, S. Nagase, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13856.
- ¹¹ T. Yamaguchi, A. Sekiguchi, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 14061.
- ¹² Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. Bruce King, H. F. Schaefer III, P. Von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science*, **2008**, 321, 1069.
- ¹³ S. S. Sen, A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 8536.
- ¹⁴ H. X. Yeong, K. C. Lau, H. W. Xi, K. H. Lim, C. W. So, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 371.
- ¹⁵ a) G. Tavčar, S. S. Sen, H. W. Roesky, J. Hey, D. Kratzert, D. Stalke, *Organometallics*, **2010**, 29, 3930. b) S. S. Sen, G. Tavčar, H. W. Roesky, D. Kratzert, J. Hey, D. Stalke, *Organometallics*, **2010**, 29, 2343.
- ¹⁶ S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2598.
- ¹⁷ H. Gilman, R. A. Bunte, *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 3647.
- ¹⁸ a) G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, *Organometallics*, **1999**, 18, 2155. b) M. Tacke, C. Klein, D. J. Stufkens, A. Oskam, P. Jutzi, E. A. Bunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, 619, 865.
- ¹⁹ S. Nagase, T. Kudo, *Chem. Commun.*, **1988**, 54.
- ²⁰ W. Schmidt, K. A. Nguyen, M. S. Gordon, J. A. Montgomery Jr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5998. b) S. Nagase, T. Kudo, T. Kurakake, *Chem. Commun.*, **1988**, 1063.
- ²¹ M. A. Pearsall, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 7228.
- ²² S. Oae, Y. Uchida, *Acc. Chem. Res.*, **1991**, 24, 202.

Partie expérimentale

Synthèse de la silyl énamino phosphine 30

A une solution de **2c** (12,96 g ; 31,33 mmol) dans 120 mL de THF à -78°C , on ajoute 20,6 mL (32,90 mmol) de $n\text{BuLi}$ (1,6 M). On laisse la solution revenir à température ambiante. Après 1h d'agitation on ajoute SiCl_4 (3,6 mL ; 31,33 mmol) fraîchement distillé et on laisse 1h sous agitation. On évapore tous les composés volatils sous vide et on lave le solide avec 50 mL de pentane. **30** est alors extrait avec cinq fois 40 mL de CH_2Cl_2 puis le solvant est évaporé sous vide. On solubilise alors le solide dans 120 mL de THF. On concentre et on met à cristalliser à -30°C . On obtient des cristaux blancs (10,89 g ; Rdt : 64 %)

Point de fusion : 231°C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

2,2 ($J_{\text{PSi}} = 85,5$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (60 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

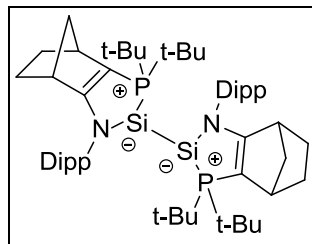
-90,1 ($J_{\text{PSi}} = 86,0$ Hz)

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

1,14 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	1,74 (m, 1H, CH_2)
1,18 (m, 1H, CH_2)	2,38 (m, 1H, CH_{tdp})
1,21 (m, 1H, CH_2)	3,10 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,24 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,15 (m, 1H, CH_{tdp})
1,43 (d, $J_{\text{PH}} = 13,1$ Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	7,05-7,10 (m, 2H, CH_{ar})
1,48 (d, $J_{\text{PH}} = 13,1$ Hz, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	7,19-7,24 (m, 1H, CH_{ar})
1,57 (m, 2H, CH_2)	

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3 , δ ppm)

24,2 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	45,2 (d, $J_{\text{PC}} = 3,5$ Hz, CH_{tdp})
24,4 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	46,8 (d, $J_{\text{PC}} = 7,7$ Hz, CH_{tdp})
24,7 (d, $J_{\text{PC}} = 2,0$ Hz, CH_2)	49,3 (d, $J_{\text{PC}} = 3,4$ Hz, CH_2)
25,2 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	97,3 (d, $J_{\text{PC}} = 27,5$ Hz, N-C=C-P)
25,3 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	123,9 (s, CH_{ar})
27,3 (s, CH_2)	124,0 (s, CH_{ar})
28,0 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	127,4 (s, CH_{ar})
28,1 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	141,6 (d, $J_{\text{PC}} = 7,0$ Hz, C_{ar})
30,3 (d, $J_{\text{PC}} = 3,3$ Hz, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	146,5 (s, C_{ar})
30,9 (d, $J_{\text{PC}} = 2,9$ Hz, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	147,5 (s, C_{ar})
36,2 (d, $J_{\text{PC}} = 10,1$ Hz, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)	174,8 (d, $J_{\text{PC}} = 18,0$ Hz, N-C=C-P)
36,7 (d, $J_{\text{PC}} = 7,5$ Hz, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)	

Synthèse du disilyne 31

A une solution de **30** (3,23 g ; 5,91 mmol) dans 40 mL de THF on ajoute du Li métallique (164 mg ; 23,64 mmol) à température ambiante. Après agitation vigoureuse toute une nuit, le solvant est éliminé sous vide et le solide repris avec 30 mL de pentane. La solution est filtrée et le résidu extrait avec deux fois 15 mL de pentane. Des cristaux oranges de disilyne **31** sont obtenus à partir du filtrat concentré et placé à -30°C (698 mg ; Rdt : 13,4 %).

Point de fusion : 174°C

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δppm)

34,7

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δppm)

-18,5 (dd, $J_{\text{PSi}} = 60,1$ et $192,1$ Hz)

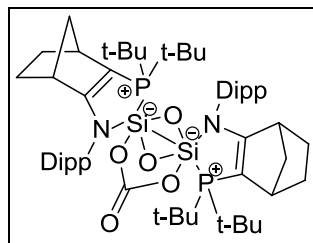
RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δppm)

0,99 (m, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)	1,50 (m, 1H, CH_2)
1,07 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	1,63 (m, 2H, CH_2)
1,08 (m, 1H, CH_2)	2,24 (m, 1H, CH_{tdp})
1,17 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,93 (m, 1H, CH_{tdp})
1,18 (m, 2H, CH_2)	3,10 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,32-1,38 (m, 12H, CH_3)	3,64 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)
1,49 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	7,02-7,11 (m, 3H, CH_{ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δppm)

23,0 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	25,9 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)
---------------------------------------	---------------------------------------

26,0 (s, CH _{3i-Pr})	44,6 (s, CH _{tdp})
26,7 (s, CH ₂)	49,8 (d, $J_{PC} = 1,2$ Hz, CH ₂)
27,5 (s, CH _{3i-Pr})	83,7 (dd, $J_{PC} = 24,2$ et $25,5$ Hz, N-C=C-P)
27,6 (s, CH _{i-Pr})	123,6 (s, CH _{ar})
27,7 (s, CH _{i-Pr})	124,6 (s, CH _{ar})
30,0 (s, CH _{3t-Bu})	126,3 (s, CH _{ar})
30,2 (d, $J_{PC} = 3,0$ Hz, CH _{3t-Bu})	141,7 (s, C _{ar})
35,4 (d, $J_{PC} = 17,9$ Hz, C _{t-Bu})	148,1 (s, C _{ar})
35,6 (d, $J_{PC} = 17,9$ Hz, C _{t-Bu})	149,0 (s, C _{ar})
36,2 (dd, $J_{PC} = 3,0$ Hz, CH ₂)	176,8 (dd, $J_{PC} = 9,9$ et $10,2$ Hz, N-C=C-P)
43,9 (dd, $J_{PC} = 4,8$ Hz, CH _{tdp})	

Synthèse du disilicate 32

A une solution de **32** (53,5 mg ; 0,06 mmol) dans 0,3 mL de C₆D₆, du CO₂ (3 atm) est ajouté à température ambiante. Après 2 jours à température ambiante, des cristaux blancs sont obtenus (46,2 mg ; Rdt : 78 %)

Point de fusion : 255 °C

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, C₆D₆, δppm)

-6,5 (s)

-7,5 (s)

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, C₆D₆, δppm)

-100,7 (dd, $J_{\text{PSi}} = 7,7$ et 121,9 Hz)

-101,6 (dd, $J_{\text{PSi}} = 7,6$ et 120,2 Hz)

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, δppm)

0,75 (d, $J_{\text{HH}} = 13,8$ Hz, 9H, CH_{3t-Bu})

0,76 (d, $J_{\text{HH}} = 13,7$ Hz, 9H, CH_{3t-Bu})

0,83 (m, 1H, CH₂)

0,94 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

0,96 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

0,97 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,02 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,09 (m, 1H, CH₂)

1,13 (d, $J_{\text{HH}} = 13,3$ Hz, 9H, CH_{3t-Bu})

1,14 (d, $J_{\text{HH}} = 13,3$ Hz, 9H, CH_{3t-Bu})

1,18 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,21 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 3H, CH_{3i-Pr})

1,22 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, CH_{3i-Pr})

1,32 (m, 6H, CH₂)

2,05 (m, 1H, CH_{tdp})

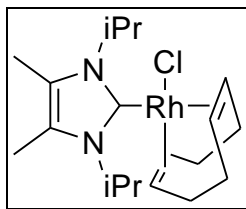
2,10 (m, 1H, CH_{tdp})

2,72 (m, 1H, CH _{tdp})	3,27 (sept, $J_{HH} = 6,8$ Hz, 2H, CH _{i-Pr})
2,78 (m, 1H, CH _{tdp})	6,90 (m, 6H, CH _{ar})
3,03 (sept, $J_{HH} = 6,7$ Hz, 2H, CH _{i-Pr})	

RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, C₆D₆, δppm)

24,3 (s, CH _{3i-Pr})	43,8 (d, $J_{PC} = 3,3$ Hz, CH _{tdp})
24,7 (s, CH _{3i-Pr})	44,4 (d, $J_{PC} = 3,2$ Hz, CH _{tdp})
24,8 (s, CH _{3i-Pr})	45,1 (d, $J_{PC} = 7,0$ Hz, CH _{tdp})
24,9 (d, $J_{PC} = 1,9$ Hz, CH ₂)	45,5 (d, $J_{PC} = 7,1$ Hz, CH _{tdp})
25,0 (s, CH _{3i-Pr})	49,0 (d, $J_{PC} = 3,8$ Hz, CH ₂)
25,2 (s, CH _{3i-Pr})	49,1 (d, $J_{PC} = 4,1$ Hz, CH ₂)
25,3 (d, $J_{PC} = 2,0$ Hz, CH ₂)	89,7 (d, $J_{PC} = 39,8$ Hz, N-C=C-P)
25,4 (s, CH _{3i-Pr})	91,4 (d, $J_{PC} = 39,4$ Hz, N-C=C-P)
26,4 (s, CH _{3i-Pr})	123,0 (s, CH _{ar})
26,9 (s, CH _{3i-Pr})	123,3 (s, CH _{ar})
27,6 (s, CH _{i-Pr})	123,7 (s, CH _{ar})
27,7 (s, CH ₂)	124,0 (s, CH _{ar})
27,8 (s, CH ₂)	126,3 (s, CH _{ar})
27,8 (s, CH _{i-Pr})	126,4 (s, CH _{ar})
28,1 (s, CH _{i-Pr})	141,6 (d, $J_{PC} = 9,2$ Hz, C _{ar})
28,3 (s, CH _{i-Pr})	142,2 (d, $J_{PC} = 8,9$ Hz, C _{ar})
29,2 (d, $J_{PC} = 3,7$ Hz, CH _{3t-Bu})	145,9 (s, C _{ar})
29,4 (d, $J_{PC} = 3,5$ Hz, CH _{3t-Bu})	146,1 (s, C _{ar})
29,9 (d, $J_{PC} = 3,1$ Hz, CH _{3t-Bu})	147,3 (s, C _{ar})
30,1 (d, $J_{PC} = 2,7$ Hz, CH _{3t-Bu})	147,9 (s, C _{ar})
34,3 (d, $J_{PC} = 17,7$ Hz, C _{t-Bu})	148,8 (t, $J_{PC} = 4,6$ Hz, CO)
34,5 (d, $J_{PC} = 16,8$ Hz, C _{t-Bu})	148,9 (t, $J_{PC} = 4,6$ Hz, CO)
34,9 (d, $J_{PC} = 15,4$ Hz, C _{t-Bu})	177,4 (d, $J_{PC} = 15,4$ Hz, N-C=C-P)
35,3 (d, $J_{PC} = 18,3$ Hz, C _{t-Bu})	178,6 (d, $J_{PC} = 15,3$ Hz, N-C=C-P)

Synthèse du complexe de rhodium 39

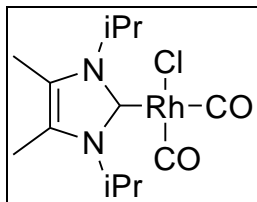


On chauffe une solution de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ et de carbène dans 5 mL de THF à 55 °C. Après 24 h de réaction, on évapore le solvant sous vide et on obtient une poudre jaune (37,9 mg ; Rdt. : 86 %)

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δppm)

1,05 (d, $J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	2,09 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{COD}}$)
1,20 (d, $J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)	3,19 (m, 2H, CH_{COD})
1,37 (s, 6H, CH_3)	5,21 (m, 2H, CH_{COD})
1,59 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{COD}}$)	6,08 (sept, $J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

Synthèse du complexe de rhodium 40



A une solution de **39** (37,9 mg ; 88,60 μmol) dans 0,4 mL de C_6D_6 , on ajoute du CO (3 atm).

On évapore le solvant sous vide et on récupère une poudre blanche (32,8 mg ; Rdt : 98 %).

RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δppm)

1,18 (d, $J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

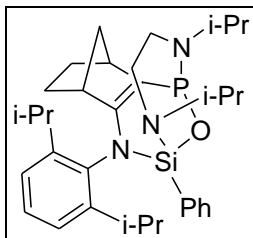
1,49 (s, 6H, CH_3)

1,27 (d, $J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

5,30 (sept, $J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

IR(C_6D_6 , cm^{-1})

1989 ; 2007

Synthèse de la phosphine tricyclique 41

A une solution de **6** (106 mg ; 0,19 mmol) dans 6 mL de THF, on ajoute du CO₂ à température ambiante. Après quelques minutes d'agitation, un précipité se forme. La solution est filtrée et le filtrat est concentré puis mis à cristalliser à -30°C. On obtient des cristaux blancs (35 mg ; Rdt. : 32 %).

Point de fusion : 190 °C

RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, C₆D₆, δ ppm)

100,3 (s)

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, C₆D₆, δ ppm)

-46,2 (d, $J_{\text{PSi}} = 13,1$ Hz)

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆, δ ppm)

0,36 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, CH₃)

0,42 (d, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Hz, 3H, CH₃)

0,83 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, CH₃)

0,87 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH₃)

0,90 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 3H, CH₃)

0,92 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 3H, CH₃)

1,08 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH₃)

1,14 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, CH₃)

1,40 (m, 2H, CH₂)

1,54 (m, 1H, CH₂)

2,51 – 2,79 (m, 6H, NCH₂ CH_{tdp})

2,93 – 3,04 (m, 2H, CH, CH₂)

3,42 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, CH)

3,63 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, CH)

3,67 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 1H, CH)

6,65 – 7,05 (m, 8H, CH_{ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

20,5 (s, CH_3)	
21,8 (s, CH_3)	45,9 (d, $J_{\text{PC}} = 3,7$ Hz, NCH_2)
23,5 (d, $J_{\text{PC}} = 11,7$ Hz, CH_3)	47,8 (s, NCH_2)
24,3 (s, CH_3)	54,8 (d, $J_{\text{PC}} = 45,4$ Hz, CH_{tdp})
24,4 (s, CH_3)	117,2 (d, $J_{\text{PC}} = 12,8$ Hz, $\text{N-C}\equiv\text{C-P}$)
24,4 (d, $J_{\text{PC}} = 3,8$ Hz, CH_3)	123,9 (s, CH_{ar})
24,6 (s, CH_3)	124,7 (s, CH_{ar})
25,4 (s, CH_3)	127,3 (s, CH_{ar})
25,4 (s, CH_2)	127,5 (s, CH_{ar})
26,3 (d, $J_{\text{PC}} = 2,4$ Hz, CH_2)	129,5 (s, CH_{ar})
27,5 (s, CH)	133,3 (s, C_{ar})
27,6 (s, CH)	134,4 (s, CH_{ar})
27,7 (s, CH_2)	138,9 (d, $J_{\text{PC}} = 1,7$ Hz, C_{ar})
42,9 (d, $J_{\text{PC}} = 23,9$ Hz, CH_{tdp})	147,0 (s, C_{ar})
45,0 (d, $J_{\text{PC}} = 1,3$ Hz, NCH)	149,4 (s, C_{ar})
45,8 (s, NCH)	159,1 (d, $J_{\text{PC}} = 3,8$ Hz, $\text{N-C}\equiv\text{C-P}$)

Chapitre 5

Synthèse et réactivité du premier complexe de silyne

A- INTRODUCTION

En chimie organique les alcynes ($C\equiv C$) font partie sans équivoque des outils essentiels et facilement accessibles au chimiste. Il en va tout autrement pour les homologues supérieurs (Si, Ge, Sn et Pb) qui n'ont été que tardivement synthétisés¹ et qui ont montré pour les éléments Ge, Sn et Pb une structure de bis-métallylène plutôt que de bis-métallacétylène. Ce n'est qu'en 2004 que le premier disilyne stable² avec une véritable triple liaison est synthétisé avec cependant une réactivité de type bis-silylène.³ La difficulté de synthèse s'explique par la réticence à l'hybridation de ces éléments lourds qui rend l'écart HO-BV⁴ et la liaison π ⁵ relativement faibles, cette dernière est donc fortement réactive. Afin de réduire la forte réactivité de ces composés, il est nécessaire d'introduire des groupements extrêmement encombrants (schéma 1).

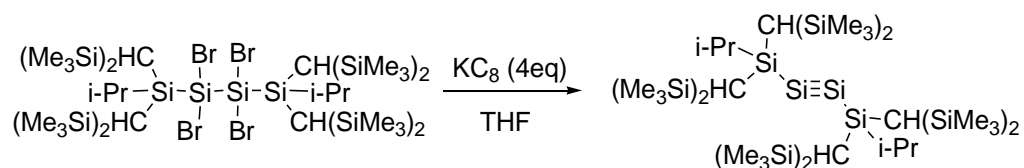


Schéma 1 : Synthèse du premier disilyne

Alors que les triples liaisons homonucléaires peuvent être cinétiquement stabilisées, il en va tout autrement pour les triples liaisons hétéronucléaires $C\equiv E$ ($E = \text{Si, Ge, Sn}$). En effet, à ce jour aucun métallacétylène n'a pu être synthétisé et ce principalement pour des raisons thermodynamiques.

I L'isomérisation

Les calculs théoriques effectués⁶ sur $\text{HSi}\equiv\text{CH}$ montrent que l'isomère silylidène $\text{H}_2\text{C}=\text{Si}$ est plus stable de 32,9 kcal/mol et la barrière énergétique est de seulement 6 kcal/mol ce qui induit un réarrangement instantané du silyne. L'apport de substituants électro-attracteurs sur le silicium, comme le fluor, montre une stabilisation du fluorosilyne ($\text{HC}\equiv\text{SiF}$) de 10,4 kcal/mol par rapport au silylidène ($\text{HFC}=\text{Si}$) et une barrière énergétique séparant les deux

isomères de 24,9 kcal/mol (schéma 2). Grâce à ces prédictions théoriques, Apeloig a pu détecter et identifier des silynes ($\text{HC}\equiv\text{SiX}$, $\text{X} = \text{Cl}$ et F) par spectroscopie de masse.⁷ Il a également démontré leur existence en isolant ces molécules quelques microsecondes sous vide poussé.

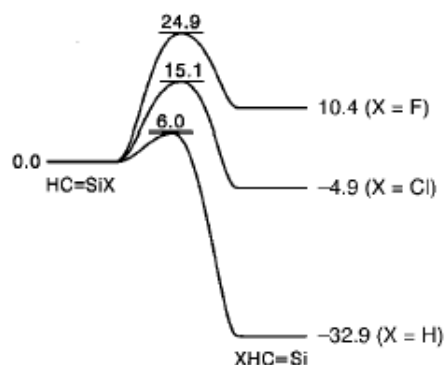


Schéma 2 : Influence des substituants sur l'isomérisation (QCISD(T)/6-31G**)

Une deuxième solution pour stabiliser le silyne est l'introduction de groupements fortement encombrants. En effet, la présence de ces groupements volumineux devrait déstabiliser la forme silylidène à cause de la forte répulsion stérique générée (schéma 3).

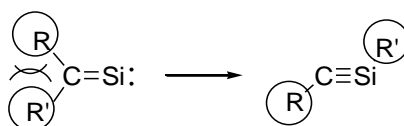


Schéma 3 : Influence des groupements encombrants

Les calculs théoriques de l'écart énergétique entre la forme silyne et silylidène ont confirmé cette déstabilisation de la forme silylidène en montrant une diminution du ΔE en fonction de l'encombrement stérique (tableau 1).⁸

R'(Si)	R(C)	ΔE (kcal/mol)
H	Me	30,3 ^a
Ph	Ph	25,8 ^b
t-Bu	t-Bu	18,9 ^b
t-Bu	m-Tbt	10,4 ^b
m-Tbt	m-Tbt	6,6 ^b
t-Bu ₃ Si	m-Tbt	2 ^c

Tableau 1 : Différence d'énergie entre R'Si≡CR et RR'C=Si [^aQCISD(T)/6-31G**//QCISD/6-31G** ; ^bB3LYP/6-31G**//B3LYP/3-21G* ; ^cONIOM(B3LYP/6-31G** : HF/STO-3G)]

II La dimérisation

Alors que la résolution du problème d'isomérisation du silyne semble nécessiter de jouer sur plusieurs facteurs (électronique et stérique), le problème de la dimérisation peut être résolu par l'introduction de facteurs stériques. Les calculs théoriques effectués sur différents groupements volumineux ont montré que la réaction de dimérisation était fortement exothermique. Par contre, si la taille des substituants devenait trop importante alors une réaction de dissociation en silyne était observée (tableau 2).

R	R	ΔE
H	H	-104 ^a
^t Bu	^t Bu	-80,7 ^a
^t Bu	m-Tbt	-70,2 ^a
m-Tbt	m-Tbt	-24,3 ^a
^t Bu ₃ Si	m-Tbt	-12,6 ^b
^t Bu ₃ Si	Tbt'	dissociation ^c

Tableau 2 : Energie de dimérisation (kcal/mol) de R'Si≡CR en 1,3-disilacyclobutadiène [^aB3LYP/6-31G**//B3LYP/3-21G* ; ^bONIOM(B3LYP/6-31G** : HF/STO-3G) ; ^cONIOM(B3LYP/6-31G** : HF/3-21G* : Dreiding)]

Afin d'éviter la dimérisation, il convient donc de choisir convenablement les groupements volumineux.

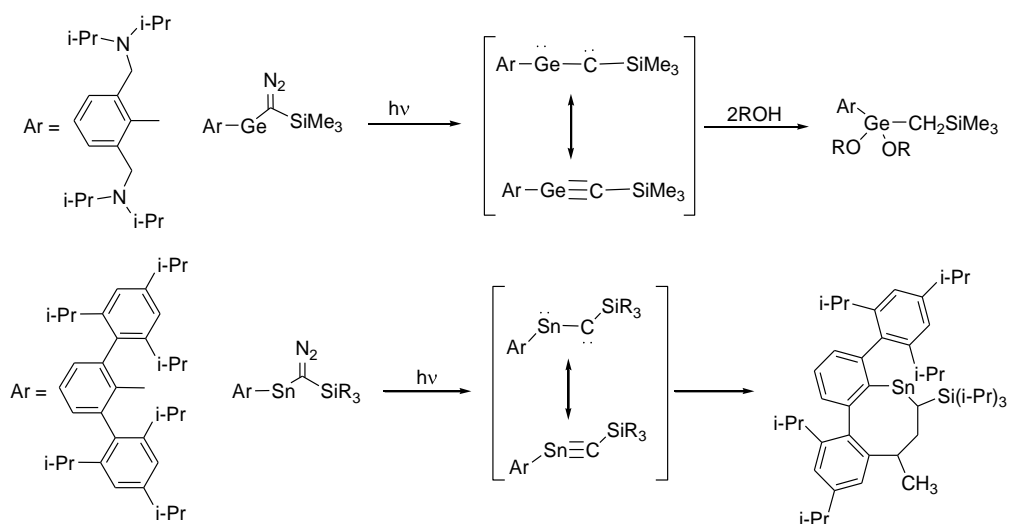


Schéma 5 : Formation de métallaacétylène

Ce principe de photolyse d'un dérivé diazoïque en α d'un silylène semble donc une solution envisageable pour préparer un silyne.

B- RESULTATS ET DISCUSSION

I Stratégie de synthèse

Nous avons donc envisagé d'utiliser un diazo sila-ylure afin de générer par photolyse un centre carbénique en α du silicium. Cette stratégie devrait conduire en une seule étape à la triple liaison $C\equiv Si$ (schéma 6).

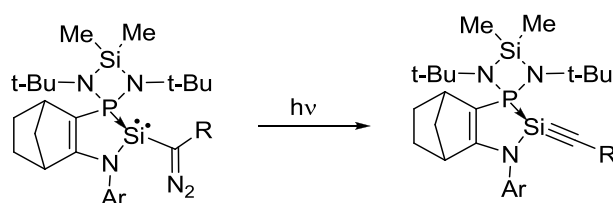
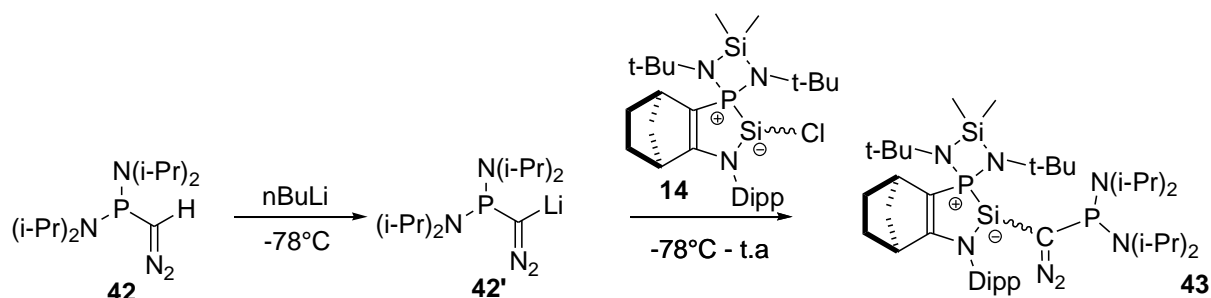


Schéma 6 : Stratégie de synthèse

II Synthèse du précurseur

Le précurseur diazoïque de départ **43** a été préparé à partir du chloro-sila-ylure **14** par substitution nucléophile du chlore par le sel lithié du (diaminophosphine)diazométhane **42'** (schéma 7).¹⁵

Schéma 7 : Synthèse du précurseur diazoïque **43**

La RMN ^{31}P montre la présence de deux jeux de signaux de type AX (70,6 - 69,5 ppm, $^3J_{PP} = 107,6$ Hz) et (70,1 - 69,2 ppm $^3J_{PP} = 81,5$ Hz) ce qui indique la présence de deux phosphores différents au sein de la molécule mais également la présence d'un couple de diastéréoisomères

dans des proportions identiques à celles observées pour **14** (3 : 1). En RMN ^{29}Si le signal du produit majoritaire à -20 ppm apparaît en un doublet dédoublé avec deux larges constantes de couplage ($^1J_{\text{SiP}} = 204$ Hz et $^2J_{\text{SiP}} = 240$ Hz) en faveur d'une connectivité directe P-Si et une forte interaction du silicium avec le second phosphore. La fonction diazoïque est confirmée par une bande d'absorption typique en infrarouge à 2004 cm^{-1} .

L'analyse par diffraction des rayons-X de cristaux de **43** (figure 1) montre la présence de la fonction diazoïque par un enchaînement C-N-N avec des longueurs de liaison C-N de $1,299\text{ Å}$ et N-N de $1,152\text{ Å}$ typiques de cette fonction. On note également une liaison P-Si qui reste inchangée par rapport à **14** avec une longueur de $2,345\text{ Å}$. Le centre silicié est légèrement moins pyramidalisé ($\Sigma\text{Si}_\alpha = 306,68^\circ$) que pour le sila-ylure **14** ($\Sigma\text{Si}_\alpha = 289,96^\circ$) sans doute à cause d'une forte contrainte stérique qui tend à planéariser le centre silicié.

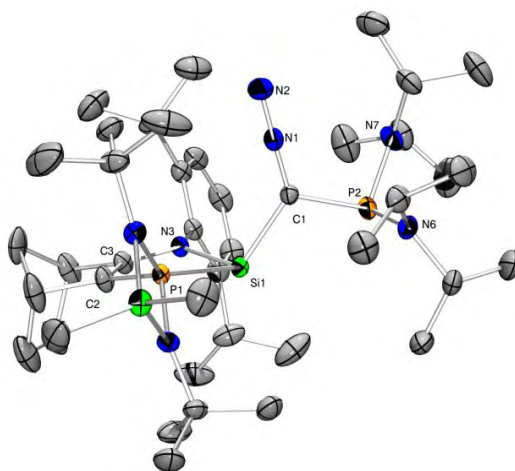
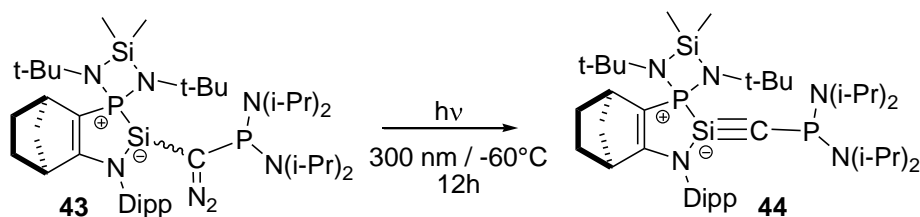


Figure 1 : Structure moléculaire du précurseur diazoïque **43**. Longueur de liaison (Å) et angles ($^\circ$) :
 C1–Si1 : 1,884 ; C1–P2 : 1,844 ; Si1–P1 : 2,345 ; P1–C2 : 1,724 ; C2–C3 : 1,382 ;
 C3–N1 : 1,350 ; Si1–N3 : 1,853 ; C1–N1 : 1,299 ; N1–N2 : 1,152
 Si1–C1–P2 : 112,51 ; C1–Si1–N3 : 106,39 ; C1–Si1–P1 : 112,27 ; N3–Si1–P1 : 88,02 ; Si1–P1–C2 : 92,21 ;
 P1–C2–C3 : 116,47 ; C2–C3–N3 : 124,1 ; C3–N3–Si1 : 114,36.

III Synthèse du complexe de silyne

III-1) Synthèse et caractérisation

La photolyse, à 300 nm , d'une solution de **43** à -60°C dans le THF pendant 12 h conduit à la formation du complexe de silyne recherché (schéma 8).

Schéma 8 : Synthèse du silyne **44**

Le suivi de la réaction par RMN ^{31}P à -80°C montre la disparition complète du signal du composé diazoïque **43** après 12 h d'irradiation. On note sur le spectre 2D [^{31}P - ^1H] la présence d'un seul jeu de signaux de type système AX (46,2 – 3,1 ppm, $^3J_{\text{PP}} = 47,3$ Hz), indiquant la présence d'un seul diastéréoisomère. En RMN ^{29}Si on observe un signal à champ fort du centre silicié penta-coordiné de la fonction silyne (-89,4 ppm). La constante de couplage $^1J_{\text{PSi}}$ de 155,4 Hz confirme la liaison Si-P et on note également une constante $^2J_{\text{PSi}}$ de 103 Hz. La RMN ^{13}C montre un large signal à 216 ppm du carbone acétylénique similaire à ceux observés pour les carbones des sila-allènes (214 à 268).¹⁶

La formation du silyne est confirmée sans ambiguïté par analyse de diffraction des rayons-X (figure 2) avec la présence d'un carbone di-coordiné ainsi qu'une distance $\text{Si}_1\text{-C}_1$ de 1,667 Å, plus courte que celles observées pour les silènes (1,702 – 1,764 Å)¹⁷ ou les sila-allènes (1,693 Å),¹⁸ mais en parfaite concordance avec celles prévues par les calculs (1,63 – 1,67 Å)^{7,8} pour les silynes. On note également une géométrie pratiquement linéaire autour du carbone central ($\text{Si}_1\text{-C}_1\text{-P}_2 = 178,2^\circ$) ce qui indique une hybridation sp du carbone.

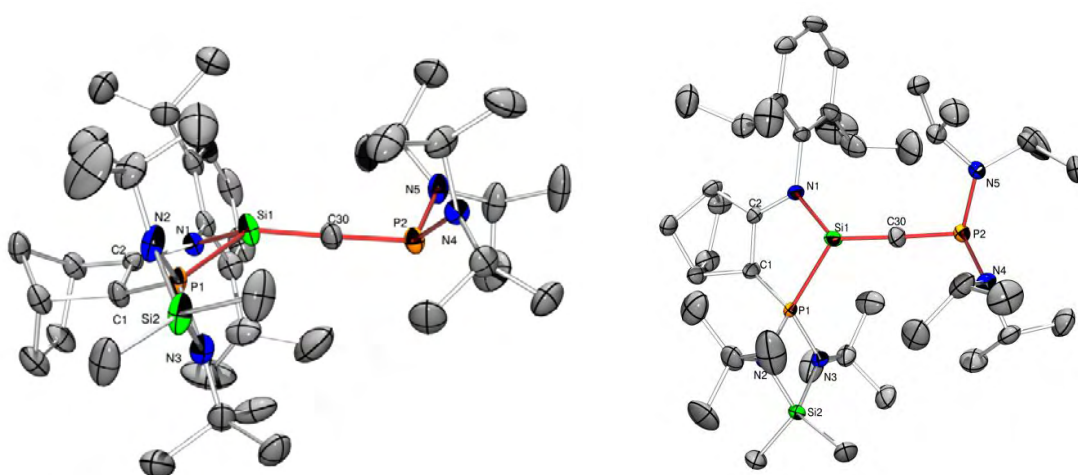
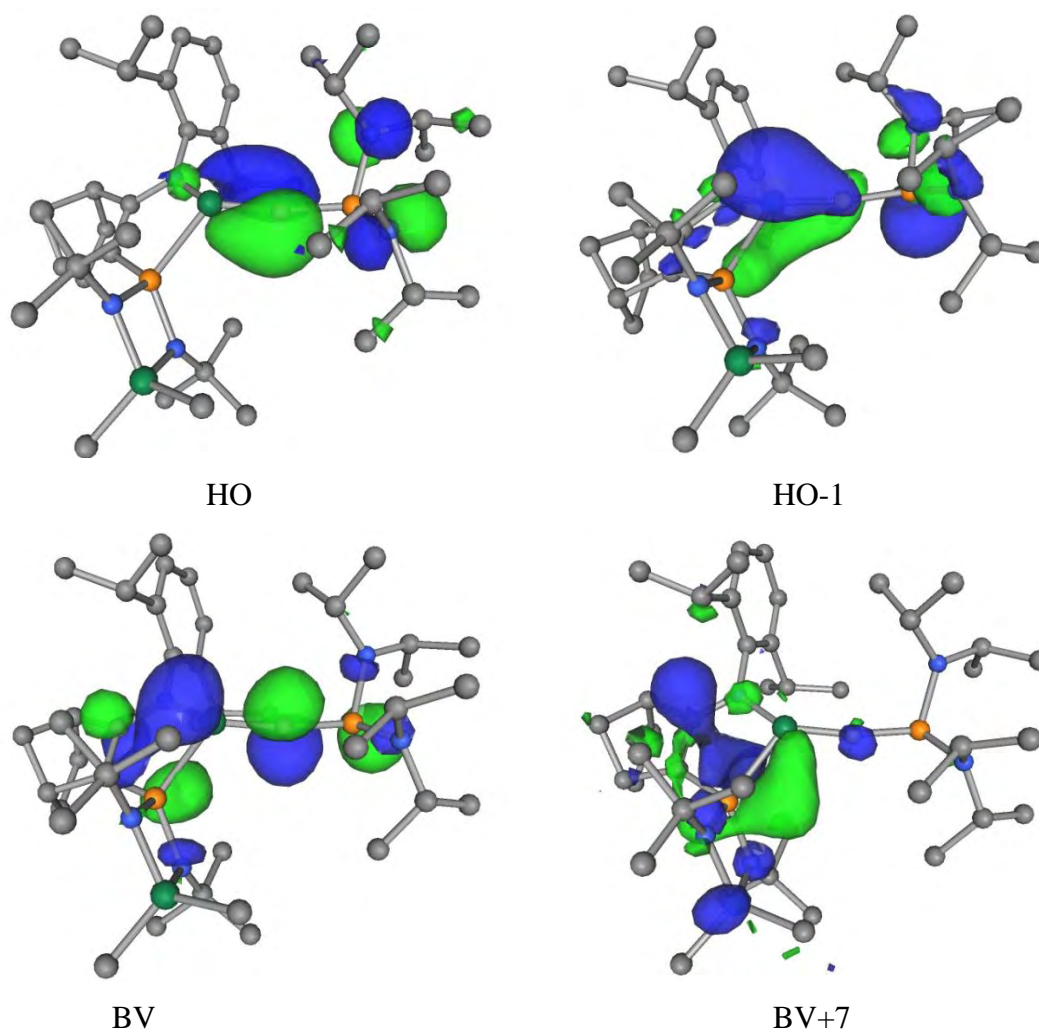


Figure 2 : Structure moléculaire du silyne **44**. Longueurs de liaison (Å) et angles ($^\circ$) : $\text{Si}_1\text{-C}_{30}$: 1,667 ; $\text{C}_{30}\text{-P}_2$: 1,682 ; $\text{Si}_1\text{-P}_1$: 2,253 ; $\text{C}_1\text{-C}_2$: 1,422 ; $\text{N}_1\text{-Si}_1$: 1,814. $\text{Si}_1\text{-C}_{30}\text{-P}_2$: 178,20 ; $\text{C}_{30}\text{-Si}_1\text{-N}_1$: 128,45 ; $\text{C}_{30}\text{-Si}_1\text{-P}_1$: 125,54 ; $\text{N}_1\text{-Si}_1\text{-P}_1$: 91,27 ; $\text{Si}_1\text{-P}_1\text{-C}_1$: 94,20 ; $\text{P}_1\text{-C}_1\text{-C}_2$: 114,00 ; $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-N}_1$: 122,00 ; $\text{C}_2\text{-N}_1\text{-Si}_1$: 113,40.

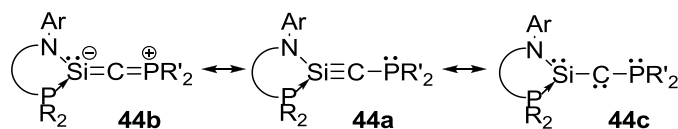
La somme des angles autour du silicium est de 345° indiquant une planéarité beaucoup plus importante que dans le précurseur **43** de départ ($306,68^\circ$). On remarque aussi que la structure est fortement coudée avec un angle $N_1-Si_1-C_{30}$ de $128,5^\circ$ ce qui est supérieur à ceux observés et calculés pour les disilynes ($137,4 - 148^\circ$).¹⁹ Toujours dans cette structure, on note que la liaison $C_{30}-P_2$ de $1,682 \text{ \AA}$ est plus courte que dans le précurseur ($1,844 \text{ \AA}$) et comprise entre celles des doubles liaisons $C=P$ des allènes ($1,63 \text{ \AA}$)²⁰ et les simples des alcynes-phosphines de ($1,76-1,77 \text{ \AA}$).²¹ De plus, les atomes de phosphore et de silicium tri-coordinés montrent une géométrie coudée *trans* qui implique une interaction entre la paire libre du phosphore et la π^*_{Si-C} . Cependant cette interaction est relativement faible du fait de la forte pyramidalisation de l'atome de phosphore ($\Sigma P_\alpha = 324^\circ$).

III-2) Calculs théoriques

Des calculs théoriques de DFT ont été effectués sur la géométrie de **44** et montrent une concordance avec les données expérimentales sauf pour l'angle $Si_1-C_{30}-P_2$ qui est légèrement plus coudé ($170,9^\circ$). La triple liaison a également été confirmée par le calcul des orbitales frontières. En effet, la HO correspond à une liaison π dans le plan dont les électrons sont délocalisés entre l'atome de silicium et l'atome de carbone et ce malgré la coordination avec l'atome de phosphore sur le centre silicié. La HO-1 correspond à une liaison π en dehors du plan. Ceci est totalement différent des disilynes stabilisés par des bases de Lewis qui montrent une structure fortement polarisée avec une paire libre sur chaque atome de silicium.²² Les anti-liantes π^*_{Si-C} sont représentées par une BV en dehors du plan relativement basse en énergie ($-1,26 \text{ eV}$), et par la BV+7 dans le plan qui est beaucoup plus haute en énergie ($+1,66 \text{ eV}$) (figure 3).

Figure 3 : Orbitales frontières de **44** (bHandH/6-31G*)

Le calcul de l'ordre de liaison de Wiberg est beaucoup plus petit (1,687) que celui pour la triple liaison $\text{Si}\equiv\text{Si}$ (2,618). Ceci peut être expliqué par le système à 4 électrons et 3 centres du fragment $\text{Si}_1\text{-C}_{30}\text{-P}_2$ avec une contribution significative de la forme mésomère allénique **44b** (schéma 9).

Schéma 9 : Formes mésomères du silyne **44**

Le faible ordre de liaison du fragment $\text{Si}_1\text{-C}_{30}$ peut s'expliquer par une forte polarisation de la liaison $\pi_{\text{Si-C}}$ dû à la coordination de la phosphine sur le silicium ce qui suggère un certain

caractère carbénique **44c**. De plus, l'ordre de liaison du fragment P_2-C_{30} de 1,219 indique un caractère de liaison multiple en dépit de la forte pyramidalisation du phosphore.

IV Réactivité

IV-1) Réaction de réarrangement

Pour des températures supérieures à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, le silyne se réarrange en phospho-alcène **45** via la migration-1,2 d'un groupement diisopropylamino du phosphore vers le centre carbénique (schéma 10). Ce type de réarrangement est typique des carbènes singulets.²³

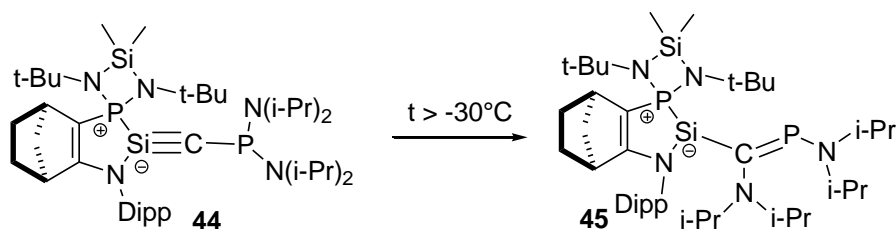


Schéma 10 : Réarrangement par migration-1,2

Le composé **45** a été totalement caractérisé par RMN multi-noyaux. En RMN ^{31}P , on note la présence d'un système AX avec un doublet à 69,6 ppm qui correspond au phosphore de la fonction ylure et un autre à 102,8 ppm pour le phospho-alcène, avec une constante de couplage de 163,2 Hz. On note en RMN ^{29}Si un doublet dédoublé à $-30,6\text{ ppm}$ avec une constante de couplage en $^2J_{\text{PSi}}$ de 32,4 Hz et une en $^1J_{\text{PSi}}$ de 195,3 Hz qui indique la liaison P-Si. La fonction phospho-alcène est caractérisée en RMN ^{13}C par un doublet dédoublé fortement déblindé à 191,2 ppm ($J_{\text{PC}} = 15,2\text{ et }124,1\text{ Hz}$), typique pour les phospho-alcènes (175,5 à 197,3 ppm) (schéma 11).²⁴

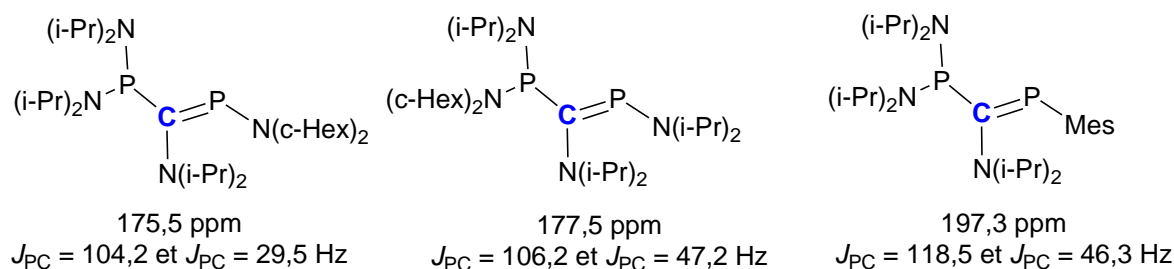


Schéma 11 : Données RMN ^{13}C de phospho-alcènes

IV-2) Réaction avec l'isonitrile

La photolyse à 300 nm d'une solution de **43** en présence de *tert*-butylisonitrile, à -60°C , dans l'éther conduit après 36 h à la formation de la céténimine **46** (schéma 12).

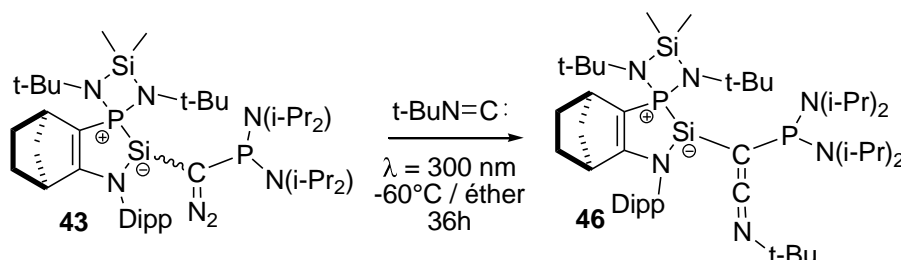


Schéma 12 : Photolyse en présence d'isonitrile

La céténimine **46** a été totalement caractérisée par RMN multi-noyaux. En RMN ^{31}P , on note la présence de deux doublets à 72,1 et 60,7 ppm avec une constante de couplage de 191,6 Hz. La RMN ^{29}Si montre un doublet dédoublé à -11,7 ppm ($^1J_{\text{PSi}} = 231,1$ Hz et $^2J_{\text{PSi}} = 169,5$ Hz) ce qui indique d'une part la liaison P-Si et d'autre part une très forte interaction avec le deuxième atome de phosphore. Un doublet dédoublé à 164,6 ppm est également observé en RMN ^{13}C pour la fonction allénique avec des constantes de couplage de 3,8 et 14,7 Hz. Ce déplacement est légèrement plus blindé que pour celui observé lors de la réaction entre les amino-phosphino carbènes et le *tert*-butylisonitrile (189,5 ppm).²⁵ Une analyse infrarouge confirme la formation de la fonction céténimine par la présence de bandes d'absorption à 1959 et 2002 cm^{-1} .

Le silyne **44** peut donc être considéré comme un carbène portant deux groupements π -donneurs,²⁶ dont seul le sila-ylure stabilise le centre carbénique. En effet, avec un fort caractère π -donneur et π -accepteur le sila-ylure interagit beaucoup plus fortement que le groupement phosphino (schéma 13).²⁷

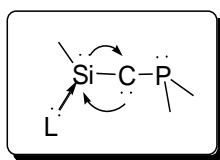


Schéma 13 : Carbène de type (push-pull)-(spectateur)

La conséquence de cette forte interaction est la quasi linéarité du fragment Si-C-P et la très courte liaison Si-C. De plus, la forte pyramidalisation du phosphore indique que ce

groupement joue uniquement le rôle de spectateur dans la stabilisation du carbène comme dans le cas des amino-phosphino carbènes.²⁸

V Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre la synthèse du premier silyne stable et isolable, qui a été caractérisé à l'état solide par diffraction des rayons-X. Cette analyse a montré une courte longueur de liaison $\text{Si}\equiv\text{C}$ de 1,667 Å, en parfait accord avec les calculs théoriques, et ce malgré la coordination par le ligand phosphine sur le centre silicié. L'ordre de liaison de Wiberg (1,687) reste néanmoins plus faible que celui observé pour les disilynes (2,618) et peut être rationalisé par une réactivité du silyne typique des carbènes singulets.

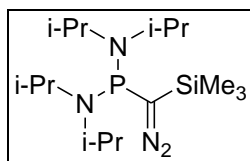
Comme les alcynes sont pour le chimiste les briques de base pour l'élaboration et la fonctionalisation de structures moléculaires, nous pouvons envisager pour le silyne des perspectives tout aussi intéressantes. En effet, la triple liaison hybride $\text{Si}\equiv\text{C}$ (organique-inorganique) stabilisée au moyen de ligands pourrait donner accès à la synthèse de matériaux organiques-inorganiques avec des propriétés électroniques et structurales tout à fait nouvelles.

Références bibliographiques

- ¹ a) L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3524. b) A. D. Philips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 5930. c) M. Stender, A. D. Philips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 1785.
- ² A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science*, **2004**, 305, 1755.
- ³ a) R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, N. Takagi, M. Sumimoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 7766. b) J. S. Han, T. Sasamori, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 2546.
- ⁴ a) R. Kinjo, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 26. b) K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 16848.
- ⁵ a) K. Takeuchi, M. Ikoshi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 930. b) K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, J. D. Guo, S. Nagase, *Organometallics*, **2009**, 28, 2658.
- ⁶ Y. Apeloig, M. Karni, *Organometallics*, **1997**, 16, 310.
- ⁷ M. Karni, Y. Apeloig, D. Schröder, W. Zummack, R. Rabezzana, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 331.
- ⁸ M. Karni, Y. Apeloig, *Silicon Chemistry*, **2002**, 61.
- ⁹ M. Mickoleit, K. Schmohl, R. Kempe, H. Oehme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1610.
- ¹⁰ S. S. Sen, A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 121, 8688.
- ¹¹ Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. Von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science*, **2008**, 321, 1069.
- ¹² T. Curtius, R. J. Kastner, *J. Prakt. Chem.*, **1911**, 83, 215.
- ¹³ C. Bibal, S. Mazières, H. Gornitzka, C. Couret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 952.
- ¹⁴ W. Setaka, K. Hirai, H. Tomioka, K. Sakamoto, M. Kira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2696.
- ¹⁵ M. Granier, A. Baceiredo, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, M. J. Menu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 6277.
- ¹⁶ H. Ottosson, A. M. Eklöf, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1287. b) P. P. Power, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3463.
- ¹⁷ A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. M. Chang, W. Wong-Ny, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 567. b) N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 229.

- ¹⁸ M. Trommer, G. E. Miracle, B. E. Eichler, D. R. Powell, R. West, *Organometallics*, **1997**, 16, 5737.
- ¹⁹ N. Takagi, S. Nagase, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2775.
- ²⁰ J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, L. Rigon, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3639.
- ²¹ M. A. Bennett, L. Kwan, A. D. Rae, E. Wenger, A. C. Willis, *Dalton Trans.*, **2002**, 226.
- ²² H. X. Yeong, K. C. Lau, H. W. Xi, K. H. Lim, C. W. So, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 371.
- ²³ A. Nickon, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 84.
- ²⁴ M. Soleilhavoup, Y. Canac, A. M. Polozov, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 6149.
- ²⁵ N. Merceron, K. Miqueu, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6806.
- ²⁶ M. Alcarazo, K. Radkoswki, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 8302. b) S. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1141.
- ²⁷ C. Buron, H. Gornitzka, V. Romanenko, G. Bertrand, *Science*, **2000**, 288, 824.
- ²⁸ N. Merceron-Saffon, A. Baceiredo, H. Gornitzka, G. Bertrand, *Science*, **2003**, 301, 1223.

Partie expérimentale

Synthèse de la triméthylsilyldiazophosphine 42''

A une solution de triméthylsilyldiazométhane (9,97 ml ; 0,02 mol) dans 20 mL de THF à – 78°C on ajoute 12,5 mL (0,02 mol) de nBuLi (1,6 M). On laisse sous agitation à cette température 1/2h puis on ajoute une solution de (i-Pr₂N)₂PCl. On laisse revenir à température ambiante sur une période de 2h puis on évapore les composés volatils sous vide. On reprend le résidu avec 20 mL de pentane, on filtre et on extrait avec 20 mL de pentane. Le solvant est éliminé sous vide et on obtient une huile orange (5,1 g ; Rdt : 74 %)

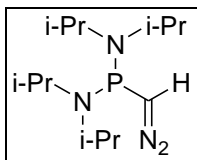
RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, pentane, δppm)

55,9

RMN ²⁹Si{¹H} (59 MHz, THF, δppm)

1,7 (d, J_{PSi} = 43,7 Hz)

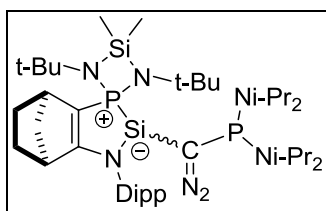
Synthèse du bis(diisopropylamino)phosphino diazométhane 42



On ajoute au composé **42''** (7,4 g ; 0,02 mol) du méthanol initialement dégazé et on laisse 1h sous agitation. On évapore les composés volatils sous vide et on reprend avec 20 mL de pentane. On filtre et on évapore le filtrat sous vide. On recueille une huile rouge (4,82 g ; Rdt : 88,6 %)

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, pentane, δ ppm)

49,0

Synthèse du bis(diisopropylamino)phosphino diazosila-ylure 43

A une solution de **42** (835 mg ; 3,07 mmol) dans 4 mL de THF on ajoute à -78°C 1,92 mL de nBuLi 1,6 M (3,07 mmol). Après 15 min d'agitation à -78°C on ajoute une solution de **14** (1,72 g ; 3,07 mmol) dans 20 mL de THF. La solution est remontée à température ambiante lentement et agitée pendant une nuit. Tous les composés volatils sont alors éliminés sous vide et **43** est extrait deux fois au pentane. La solution est concentrée et placée à -30°C pour cristallisation. Des cristaux oranges foncés sont obtenus (1.02 g ; Rdt : 42 %).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, C_6D_6 , δ ppm)

69,7 (s, PSi)

69,2 (s, PN).

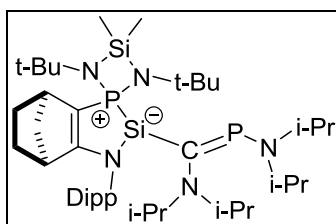
RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, C_6D_6 , δ ppm)-20,7 (dd, $J_{\text{PSi}} = 208,3$ et $240,0$ Hz, SiP)5,9 (s, SiCH_3).**RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6 , δ ppm)**0,50 (s, 3H, SiCH_3)1,69 (m, 2H, CH_2)0,52 (s, 3 H, SiCH_3)1,86 (m, 4H, CH_2)1,04 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)2,68 (m, 1H, CH_{tdp})1,32 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)3,35 (m, 1H, CH_{tdp})1,34 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)3,49 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)1,38 (d, $J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)3,62 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)1,39 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)3,63 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)1,45 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)3,74 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)1,53 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)7,30 (m, 3H, CH_{ar}).1,56 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)**RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, C_6D_6 , δ ppm)**3,7 (s, SiCH_3)14,1 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)6,2 (d, $J_{\text{PC}} = 1,6$ Hz, SiCH_3)22,5 (s, CH_2)

23,9 (dd, $^3J_{PC} = 3,7$ Hz, $^6J_{PC} < 1$ Hz, CH _{3i-Pr})	43,8 (dd, $^2J_{PC} = 5,5$ Hz, $^5J_{PC} < 1$ Hz, CH _{i-Pr})
24,1 (dd, $^3J_{PC} = 2,3$ Hz, $^6J_{PC} < 1$ Hz, CH _{3i-Pr})	46,9 (s, C _{t-Bu})
24,6 (d, $J_{PC} = 2,3$ Hz, CH _{3i-Pr})	47,2 (dd, $^2J_{PC} = 6,6$ Hz, $^5J_{PC} < 1$ Hz, CH _{tdp})
24,8 (s, CH _{3i-Pr})	47,7 (dd, $^2J_{PC} = 3,3$ Hz, $^5J_{PC} < 1$ Hz, CH _{i-Pr})
25,3 (s, CH _{3t-Bu})	47,8 (dd, $^2J_{PC} = 3,2$ Hz, $^5J_{PC} < 1$ Hz, CH _{i-Pr})
25,5 (dd, $^3J_{PC} = 4,4$ Hz, $^6J_{PC} < 1$ Hz, CH _{3i-Pr})	48,2 (dd, $^3J_{PC} = 6,1$ Hz, $^5J_{PC} < 1$ Hz, CH _{tdp})
25,5 (s, CH _{3i-Pr})	50,9 (dd, $^1J_{PC} = 121,5$ Hz, $^2J_{PC} = 120,0$ Hz, CN ₂)
26,9 (dd, $^3J_{PC} = 3,2$ Hz, $^6J_{PC} < 1$ Hz, CH _{3i-Pr})	52,2 (s, C _{t-Bu})
27,8 (s, CH _{3i-Pr})	101,7 (d, $J_{PC} = 39,6$ Hz, PC=CN)
28,6 (s, CH ₂)	123,8 (s, CH _{ar})
28,8 (s, CH _{3i-Pr})	124,4 (s, CH _{ar})
32,2 (dd, $^2J_{PC} = 2,9$ Hz, $^5J_{PC} < 1$ Hz, CH _{i-Pr})	126,8 (s, CH _{ar})
32,6 (dd, $^3J_{PC} = 2,6$ Hz, $^6J_{PC} < 1$ Hz, CH _{3i-Pr})	139,0 (s, C _{ar})
33,2 (s, CH _{i-Pr})	147,2 (s, C _{ar})
33,7 (s, CH _{3t-Bu})	147,3 (s, C _{ar})
34,2 (s, CH ₂)	173,9 (d, $J_{PC} = 35,6$ Hz, PC=CN).
41,2 (dd, $^2J_{PC} = 2,2$ Hz, $^5J_{PC} < 1$ Hz, CH _{i-Pr})	

IR (THF, cm⁻¹)

2004

43,8 (d, $J_{\text{PC}} = 6,3$ Hz, CH_{tp})	123,7 (s, CH_{ar})
44,3 (s, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	127,2 (s, CH_{ar})
46,6 (d, $J_{\text{PC}} = 6,8$ Hz, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)	136,6 (d, $J_{\text{PC}} = 3,7$ Hz, C_{ar})
47,1 (d, $J_{\text{PC}} = 7,5$ Hz, CH_{tdp})	145,9 (s, C_{ar})
51,9 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)	146,3 (s, C_{ar})
52,1 (s, $\text{C}_{\text{t-Bu}}$)	179,5 (d, $J_{\text{PC}} = 12,7$ Hz, $\text{N-C}\equiv\text{C-P}$)
92,2 (d, $J_{\text{PC}} = 61,5$ Hz, $\text{N-C}\equiv\text{C-P}$)	215,2 (large, C_{carb})
123,5 (s, CH_{ar})	

Synthèse du phospho-alcène 45

Le phospho-alcène est formé en laissant revenir à température ambiante une solution de **44** (53,2 mg ; 0,04 mmol) dans 0,5 mL de THF- d_8 . Après évaporation du solvant sous vide, **45** est repris dans le THF et mis à cristalliser à -30°C . Des cristaux jaunes sont obtenus (49 mg ; Rdt : 96 %).

Point de fusion : 72°C (décomposition)

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162 MHz, THF- d_8 , δ ppm)

69,6 (d, $J_{\text{PP}} = 163,2$ Hz)

102,8 (d, $J_{\text{PP}} = 163,2$ Hz)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (79 MHz, THF- d_8 , δ ppm)

-30,6 (dd, $^2J_{\text{PSi}} = 32,4$ Hz, $^1J_{\text{PSi}} = 195,3$ Hz)

4,0 (s, SiCH_3)

RMN ^1H (300 MHz, THF- d_8 , δ ppm)

0,57 (s, 3H, SiCH_3)

0,63 (s, 3H, SiCH_3)

0,90 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,05 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,13 (d, $J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,14 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,15 (d, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,22 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,25 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,35 (d, $J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,47 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

1,51 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

2,42 (m, 1H, CH_{tdp})

3,16–3,28 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,32 (m, 1H, CH_{tdp})

4,76 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

7,11–7,21 (m, 3H, CH_{ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, THF- d_8 , δ ppm)

3,9 (dd, $J_{\text{PC}} = 2,3$ Hz et 2,6 Hz, SiCH_3)

5,4 (d, $J_{\text{PC}} = 2,6$ Hz, SiCH_3)

13,4 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

21,4 (d, $J_{\text{PC}} < 1,0$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

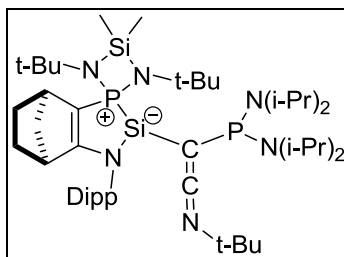
22,7 (d, $J_{\text{PC}} = 1,5$ Hz, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

23,6 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

23,7 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

23,8 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

23,8 (s, CH _{3i-Pr})	47,3 (d, $J_{PC} = 4,6$ Hz CH ₂)
24,0 (s, CH _{3i-Pr})	48,8 (d, $J_{PC} = 3,9$ Hz CH _{tdp})
24,8 (s, CH _{3i-Pr})	51,2 (s, C _{t-Bu})
25,1 (s, CH _{3i-Pr})	52,0 (s, C _{t-Bu})
25,2 (s, CH _{3i-Pr})	55,5 (d, $J_{PC} = 4,8$ Hz CH _{tdp})
25,3 (s, CH _{3i-Pr})	102,3 (d, $J_{PC} = 39,1$ Hz, N-C=C-P)
25,8 (d, $J_{PC} = 2,1$ Hz CH ₂)	123,1 (s, CH _{ar})
27,5 (s, CH _{i-Pr})	124,0 (s, CH _{ar})
27,8 (s, CH _{i-Pr})	126,3 (s, CH _{ar})
28,0 (d, $J_{PC} = 2,4$ Hz CH ₂)	140,6 (d, $J_{PC} = 2,4$ Hz, C _{ar})
32,2 (dd, $J_{PC} = 5,0$ Hz et 5,8 Hz, CH _{3t-Bu})	146,4 (d, $J_{PC} = 1,0$ Hz, C _{ar})
32,8 (dd, $J_{PC} = 2,9$ Hz et 3,1 Hz, CH _{3t-Bu})	147,3 (s, C _{ar})
42,3 (d, $J_{PC} = 4,7$ Hz CH _{i-Pr})	169,4 (d, $J_{PC} = 30,0$ Hz, N-C=C-P)
42,4 (d, $J_{PC} = 4,5$ Hz CH _{i-Pr})	191,2 (dd, $J_{PC} = 15,2$ and 124,1 Hz, Si-C=P)
43,3 (s, CH _{i-Pr})	
43,4 (s, CH _{i-Pr})	

Synthèse du cétène 46

A une solution de **43** (58,0 mg ; 0,07 mmol) dans 0,5 mL de THF- d_8 , on ajoute à $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ du *tert*-butylisocyanide (8,5 μL ; 0,07 mmol). La solution est alors photolysée pendant 36h puis ramenée à température ambiante. La solution est concentrée et mise à cristalliser à température ambiante. **46** est obtenu sous forme de cristaux jaunes (52,4 mg ; Rdt : 84 %).

Point de fusion : 84°C (décomposition).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz, THF- d_8 , δ ppm)

72,1 (d, $J_{\text{PP}} = 191,6\text{ Hz}$)

60,7 (d, $J_{\text{PP}} = 191,6\text{ Hz}$)

RMN $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59 MHz, THF- d_8 , δ ppm)

2,1 (d, $J_{\text{PSi}} = 1,5\text{ Hz}$, SiCH_3)

-11,7 (dd, $^2J_{\text{PSi}} = 169,5\text{ Hz}$, $^1J_{\text{PSi}} = 231,1\text{ Hz}$).

RMN ^1H (300 MHz, THF- d_8 , δ ppm)

0,29 (s, 3H, SiCH_3)

0,45 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

0,48 (s, 3H, SiCH_3)

0,93 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

0,94 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,05 (m, 1H, CH_2)

1,07-1,14 (m, 15H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

1,28 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

1,29 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

1,35 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{t-Bu}}$)

1,50 (d, $J_{\text{HH}} = 6,6\text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

2,26 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$)

3,09 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,24 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{bridgehead}}$, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

3,54 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{i-Pr}}$)

6,89-7,05 (m, 3H, CH_{ar})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, THF- d_8 , δ ppm)

0,1 (d, $J_{\text{PC}} = 2,7\text{ Hz}$, SiCH_3)

1,8 (d, $J_{\text{PC}} = 4,8\text{ Hz}$, SiCH_3)

9,9 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

19,8 (s, $\text{CH}_{3\text{i-Pr}}$)

19,9 (s, CH _{3i-Pr})	39,0 (dd, $J_{PC} = 1,0$ et $6,0$ Hz, CH _{i-Pr})
20,1 (s, CH _{3i-Pr})	39,8 (d, $J_{PC} = 9,9$ Hz, CH _{i-Pr})
20,2 (s, CH _{3i-Pr})	43,3 (d, $J_{PC} = 3,5$ Hz, CH ₂)
20,6 (s, CH _{3i-Pr})	43,6 (d, $J_{PC} = 6,6$ Hz, CH _{bridgehead})
20,7 (s, CH _{3i-Pr})	43,8 (d, $J_{PC} = 4,7$ Hz, CH _{bridgehead})
20,8 (s, CH _{3i-Pr})	47,2 (d, $J_{PC} = 2,5$ Hz, C _{t-Bu})
20,9 (s, CH _{3i-Pr})	48,5 (d, $J_{PC} = 1,3$ Hz, C _{t-Bu})
21,5 (s, CH _{3i-Pr})	52,3 (d, $J_{PC} = 3,2$ Hz, C _{t-Bu})
21,6 (s, CH _{3i-Pr})	98,4 (dd, $J_{PC} = 5,1$ et $29,0$ Hz, N-C=C-P)
21,7 (s, CH _{3i-Pr})	119,9 (s, CH _{Ar})
21,8 (d, $J_{PC} = 1,5$ Hz, CH ₂)	120,1 (s, CH _{Ar})
22,6 (dd, $J_{PC} = 1,7$ et $13,0$ Hz, CH _{i-Pr})	123,0 (s, CH _{Ar})
23,8 (s, CH _{i-Pr})	136,2 (s, C _{Ar})
24,2 (d, $J_{PC} = 2,5$ Hz, CH ₂)	143,3 (d, $J_{PC} = 1,6$ Hz, C _{ar})
24,8 (s, CH _{i-Pr})	143,6 (s, C _{ar})
26,5 (s, CH _{i-Pr})	164,6 (dd, $J_{PC} = 3,8$ et $14,7$ Hz, C=C=N(t-Bu))
26,8 (s, CH _{3t-Bu})	167,4 (d, $J_{PC} = 32,0$ Hz, N-C=C-P)
28,6 (d, $J_{PC} = 5,6$ Hz, CH _{3t-Bu})	
30,2 (d, $J_{PC} = 2,6$ Hz, CH _{3t-Bu})	

Conclusion générale

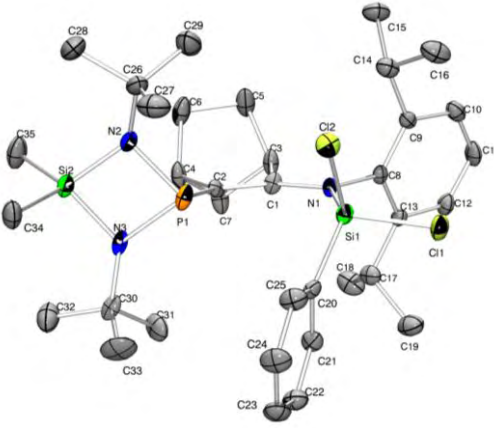
Pendant longtemps les complexes silylènes-phosphines, les sila-ylures de phosphonium, n'ont été considérés que comme des espèces transitoires à courte durée de vie, particulièrement à cause de la faible énergie de dissociation en silylène et en phosphine. Au cours de cette thèse nous avons mis au point une méthode de synthèse efficace qui nous a permis de préparer les premiers sila-ylures de phosphonium stables.

Avec les aldéhydes, nous avons observé une réaction de type Wittig en version siliciée conduisant à la formation d'un silène. Une étude théorique a révélé un passage par un intermédiaire silaoxirane, via une cycloaddition [2+1], mettant en valeur le caractère de silylénolide nucléophile des sila-ylures de phosphonium. Cette caractéristique spécifique leur permet de réagir très facilement avec les dérivés insaturés apolaires comme les alcynes pour former des silirènes hypervalents. Le réarrangement de ces derniers, à température ambiante, conduit à la formation diastéréosélective de phosphines *P*-chirales tricycliques qui sont en général très difficile d'accès.

La stabilisation du centre silylénique par coordination d'une phosphine s'étant révélée particulièrement efficace, nous avons envisagé d'étendre ce mode de stabilisation à d'autres espèces hautement réactives. Ainsi nous avons synthétisé un disilyne original stabilisé intra-moléculairement par coordination de deux phosphines. Ce dernier présente une liaison Si-Si particulièrement courte comparée aux autres disilynes stabilisés par d'autres ligands. De plus, il réduit dans des conditions douces le CO₂ en CO avec formation d'un disilicate original.

Avec la même stratégie (coordination intra-moléculaire d'une phosphine) nous avons isolé et caractérisé le premier dérivé à liaison triple silicium-carbone : un silyne.

Annexes

	<p>Composé 3</p> <p>Crystal system : Triclinic</p> <p>Space group : P-1</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>a = 9.3918(15) Å $\alpha = 81.845(3)^\circ$</p> <p>b = 11.4532(18) Å $\beta = 85.114(3)^\circ$</p> <p>c = 18.113(3) Å $\gamma = 79.853(3)^\circ$</p> <p>Volume : 1894.9(5) Å³</p> <p>Density (calculated): 1.183 Mg/m³</p> <p>Absorption coefficient : 0.304 mm⁻¹</p> <p>Crystal size 0.4 x 0.4 x 0.5 mm³</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 23,26°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F²</p> <p>Final R indices [I>2sigma(I)]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C35 H54 Cl2 N3 P Si2</p> <p>674.86</p> <p>173(2) K</p> <p>0.71073 Å</p> <p>2</p> <p>724</p> <p>5.12 to 23.26°.</p> <p>-9<=h<=10, -12<=k<=12, -20<=l<=19</p> <p>8411</p> <p>5350 [R(int) = 0.0543]</p> <p>98.3 %</p> <p>None</p> <p></p> <p>Full-matrix least-squares on F²</p> <p>5350 / 435 / 507</p> <p>0.936</p> <p>R1 = 0.0510, wR2 = 0.0815</p> <p>R1 = 0.1109, wR2 = 0.0961</p> <p>0.268 and -0.213 e.Å⁻³</p>

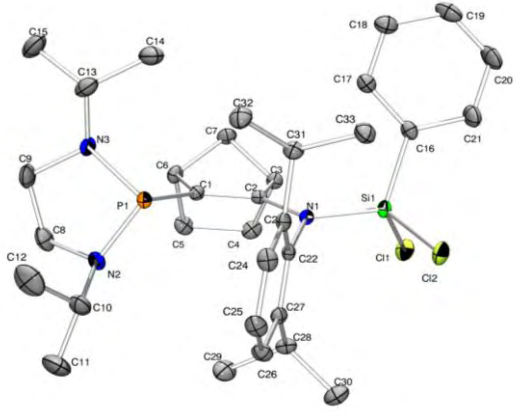
Longueurs de liaisons (Å)

P(1)-N(3')	1.726(8)	C(3)-C(5)	1.526(12)	C(14)-C(15)	1.541(5)
P(1)-N(2)	1.736(3)	C(3)-C(7)	1.547(12)	C(17)-C(18)	1.535(5)
P(1)-N(3)	1.773(13)	C(4)-C(6)	1.525(12)	C(17)-C(19)	1.542(5)
P(1)-C(2)	1.805(9)	C(4)-C(7)	1.557(11)	C(20)-C(25)	1.393(5)
P(1)-C(2')	1.863(7)	C(5)-C(6)	1.543(12)	C(20)-C(21)	1.397(5)
P(1)-Si(2)	2.5728(13)	C(1')-C(2')	1.344(9)	C(21)-C(22)	1.378(5)
Si(1)-N(1)	1.740(3)	C(1')-C(3')	1.533(9)	C(22)-C(23)	1.386(5)
Si(1)-C(20)	1.856(4)	C(2')-C(4')	1.557(9)	C(23)-C(24)	1.380(5)
Si(1)-Cl(2)	2.0538(13)	C(3')-C(5')	1.540(9)	C(24)-C(25)	1.373(5)
Si(1)-Cl(1)	2.0574(12)	C(3')-C(7')	1.547(9)	C(26)-C(29)	1.516(5)
Si(2)-N(3')	1.724(7)	C(4')-C(6')	1.534(9)	C(26)-C(27)	1.527(5)
Si(2)-N(2)	1.726(3)	C(4')-C(7')	1.544(10)	C(26)-C(28)	1.541(5)
Si(2)-N(3)	1.751(13)	C(5')-C(6')	1.545(9)	N(3)-C(30)	1.481(13)
Si(2)-C(34)	1.856(4)	C(8)-C(9)	1.392(5)	C(30)-C(31)	1.547(12)
Si(2)-C(35)	1.871(4)	C(8)-C(13)	1.411(4)	C(30)-C(32)	1.547(12)
N(1)-C(1)	1.419(11)	C(9)-C(10)	1.408(5)	C(30)-C(33)	1.552(12)
N(1)-C(1')	1.449(9)	C(9)-C(14)	1.523(5)	N(3')-C(30')	1.466(8)
N(1)-C(8)	1.470(4)	C(10)-C(11)	1.366(5)	C(30')-C(31')	1.539(8)
N(2)-C(26)	1.488(5)	C(11)-C(12)	1.366(5)	C(30')-C(33')	1.540(9)
C(1)-C(2)	1.350(11)	C(12)-C(13)	1.401(4)	C(30')-C(32')	1.541(8)
C(1)-C(3)	1.547(11)	C(13)-C(17)	1.513(5)		
C(2)-C(4)	1.539(11)	C(14)-C(16)	1.541(5)		

Angles (°)

N(3')-P(1)-N(2)	82.5(3)	N(3)-P(1)-Si(2)	42.8(4)	N(3')-Si(2)-C(34)	119.9(6)
N(3')-P(1)-N(3)	11.9(15)	C(2)-P(1)-Si(2)	112.0(3)	N(2)-Si(2)-C(34)	115.87(17)
N(2)-P(1)-N(3)	84.6(4)	C(2')-P(1)-Si(2)	112.4(2)	N(3)-Si(2)-C(34)	108.2(10)
N(3')-P(1)-C(2)	88.9(6)	N(1)-Si(1)-C(20)	121.83(14)	N(3')-Si(2)-C(35)	113.0(6)
N(2)-P(1)-C(2)	113.9(3)	N(1)-Si(1)-Cl(2)	111.11(10)	N(2)-Si(2)-C(35)	115.96(18)
N(3)-P(1)-C(2)	98.8(10)	C(20)-Si(1)-Cl(2)	108.45(12)	N(3)-Si(2)-C(35)	122.3(10)
N(3')-P(1)-C(2')	106.3(7)	N(1)-Si(1)-Cl(1)	105.26(9)	C(34)-Si(2)-C(35)	107.89(17)
N(2)-P(1)-C(2')	96.2(2)	C(20)-Si(1)-Cl(1)	104.11(11)	N(3')-Si(2)-P(1)	41.8(3)
N(3)-P(1)-C(2')	117.8(11)	Cl(2)-Si(1)-Cl(1)	104.41(6)	N(2)-Si(2)-P(1)	42.16(10)
C(2)-P(1)-C(2')	26.3(3)	N(3')-Si(2)-N(2)	82.8(3)	N(3)-Si(2)-P(1)	43.4(4)
N(3')-P(1)-Si(2)	41.7(2)	N(3')-Si(2)-N(3)	12.1(15)	C(34)-Si(2)-P(1)	121.00(12)
N(2)-P(1)-Si(2)	41.86(11)	N(2)-Si(2)-N(3)	85.6(4)	C(35)-Si(2)-P(1)	131.11(13)

C(1)-N(1)-C(1')	24.3(6)	C(1')-C(3')-C(5')	106.4(7)	C(22)-C(21)-C(20)	121.6(3)
C(1)-N(1)-C(8)	117.2(5)	C(1')-C(3')-C(7')	100.2(5)	C(21)-C(22)-C(23)	119.8(4)
C(1')-N(1)-C(8)	113.0(4)	C(5')-C(3')-C(7')	101.4(6)	C(24)-C(23)-C(22)	119.5(4)
C(1)-N(1)-Si(1)	124.9(5)	C(6')-C(4')-C(7')	99.8(6)	C(25)-C(24)-C(23)	120.5(4)
C(1')-N(1)-Si(1)	125.5(4)	C(6')-C(4')-C(2')	107.1(6)	C(24)-C(25)-C(20)	121.4(4)
C(8)-N(1)-Si(1)	117.64(19)	C(7')-C(4')-C(2')	100.4(5)	N(2)-C(26)-C(29)	110.8(4)
C(26)-N(2)-Si(2)	133.3(2)	C(3')-C(5')-C(6')	102.9(6)	N(2)-C(26)-C(27)	110.1(3)
C(26)-N(2)-P(1)	126.1(2)	C(4')-C(6')-C(5')	103.2(6)	C(29)-C(26)-C(27)	110.0(3)
Si(2)-N(2)-P(1)	95.98(16)	C(4')-C(7')-C(3')	93.0(5)	N(2)-C(26)-C(28)	107.5(3)
C(2)-C(1)-N(1)	135.3(9)	C(9)-C(8)-C(13)	121.4(3)	C(29)-C(26)-C(28)	109.3(4)
C(2)-C(1)-C(3)	106.9(8)	C(9)-C(8)-N(1)	119.6(3)	C(27)-C(26)-C(28)	109.0(4)
N(1)-C(1)-C(3)	117.5(9)	C(13)-C(8)-N(1)	119.0(3)	C(30)-N(3)-Si(2)	130.3(11)
C(1)-C(2)-C(4)	107.0(8)	C(8)-C(9)-C(10)	118.1(3)	C(30)-N(3)-P(1)	134.9(11)
C(1)-C(2)-P(1)	129.0(7)	C(8)-C(9)-C(14)	124.0(3)	Si(2)-N(3)-P(1)	93.8(6)
C(4)-C(2)-P(1)	123.3(6)	C(10)-C(9)-C(14)	117.9(3)	N(3)-C(30)-C(31)	112.3(13)
C(5)-C(3)-C(7)	101.9(8)	C(11)-C(10)-C(9)	121.0(4)	N(3)-C(30)-C(32)	111.2(13)
C(5)-C(3)-C(1)	107.5(9)	C(12)-C(11)-C(10)	120.5(4)	C(31)-C(30)-C(32)	106.3(11)
C(7)-C(3)-C(1)	97.6(8)	C(11)-C(12)-C(13)	121.4(4)	N(3)-C(30)-C(33)	107.6(14)
C(6)-C(4)-C(2)	108.8(9)	C(12)-C(13)-C(8)	117.6(3)	C(31)-C(30)-C(33)	108.9(12)
C(6)-C(4)-C(7)	100.6(8)	C(12)-C(13)-C(17)	118.7(3)	C(32)-C(30)-C(33)	110.6(14)
C(2)-C(4)-C(7)	99.2(7)	C(8)-C(13)-C(17)	123.7(3)	C(30')-N(3')-Si(2)	134.2(7)
C(3)-C(5)-C(6)	104.1(8)	C(9)-C(14)-C(16)	110.9(3)	C(30')-N(3')-P(1)	122.0(7)
C(4)-C(6)-C(5)	102.6(8)	C(9)-C(14)-C(15)	112.7(3)	Si(2)-N(3')-P(1)	96.4(4)
C(3)-C(7)-C(4)	93.0(7)	C(16)-C(14)-C(15)	108.9(3)	N(3')-C(30')-C(31')	105.7(7)
C(2')-C(1')-N(1)	131.4(7)	C(13)-C(17)-C(18)	111.9(3)	N(3')-C(30')-C(33')	110.7(7)
C(2')-C(1')-C(3')	107.1(6)	C(13)-C(17)-C(19)	111.5(3)	C(31')-C(30')-C(33')	109.7(7)
N(1)-C(1')-C(3')	121.5(7)	C(18)-C(17)-C(19)	109.8(3)	N(3')-C(30')-C(32')	110.3(7)
C(1')-C(2')-C(4')	106.7(6)	C(25)-C(20)-C(21)	117.2(3)	C(31')-C(30')-C(32')	110.5(7)
C(1')-C(2')-P(1)	129.7(5)	C(25)-C(20)-Si(1)	120.5(3)	C(33')-C(30')-C(32')	109.8(7)
C(4')-C(2')-P(1)	122.7(5)	C(21)-C(20)-Si(1)	121.7(3)		

	<p>Composé 4</p> <p>Crystal system : Monoclinic</p> <p>Space group : P2(1)/n</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>a = 9.5865(2) Å $\alpha = 90^\circ$</p> <p>b = 21.5167(3) Å $\beta = 95.5210(10)^\circ$</p> <p>c = 16.1944(3) Å $\gamma = 90^\circ$</p> <p>Volume : 3324.92(10) Å³</p> <p>Density (calculated): 1.232 Mg/m³</p> <p>Absorption coefficient : 0.306 mm⁻¹</p> <p>Crystal size : 0.40 x 0.30 x 0.10 mm³</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 30.03°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F²</p> <p>Final R indices [I > 2sigma(I)]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C33 H48 Cl2 N3 P Si</p> <p>616.70</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 Å</p> <p>4</p> <p>1320</p> <p>5.12 to 30.03°.</p> <p>-13 ≤ h ≤ 9, -30 ≤ k ≤ 30, -22 ≤ l ≤ 21</p> <p>49301</p> <p>9684 [R(int) = 0.0473]</p> <p>99.4 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9700 and 0.8874</p> <p>Full-matrix least-squares on F²</p> <p>9684 / 0 / 369</p> <p>1.020</p> <p>R1 = 0.0393, wR2 = 0.0929</p> <p>R1 = 0.0612, wR2 = 0.1038</p> <p>0.392 and -0.261 e.Å⁻³</p>

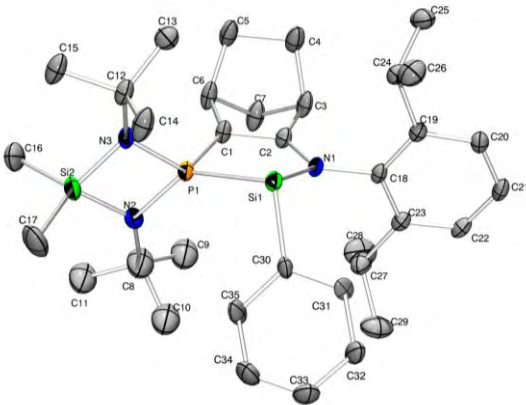
Longueur de liaisons (Å)

P(1)-N(2)	1.7179(13)	C(2)-C(3)	1.5313(17)	C(19)-C(20)	1.374(3)
P(1)-N(3)	1.7469(13)	C(3)-C(7)	1.529(2)	C(20)-C(21)	1.388(3)
P(1)-C(1)	1.8196(13)	C(3)-C(4)	1.558(2)	C(22)-C(27)	1.3964(19)
Si(1)-N(1)	1.7213(11)	C(4)-C(5)	1.553(2)	C(22)-C(23)	1.4107(18)
Si(1)-C(16)	1.8534(15)	C(5)-C(6)	1.546(2)	C(23)-C(24)	1.3953(19)
Si(1)-Cl(2)	2.0431(5)	C(6)-C(7)	1.535(2)	C(23)-C(31)	1.517(2)
Si(1)-Cl(1)	2.0583(5)	C(8)-C(9)	1.510(3)	C(24)-C(25)	1.379(2)
N(1)-C(2)	1.4175(17)	C(10)-C(11)	1.526(3)	C(25)-C(26)	1.382(2)
N(1)-C(22)	1.4644(16)	C(10)-C(12)	1.528(3)	C(26)-C(27)	1.3989(19)
N(2)-C(8)	1.469(2)	C(13)-C(15)	1.510(3)	C(27)-C(28)	1.522(2)
N(2)-C(10)	1.475(2)	C(13)-C(14)	1.521(3)	C(28)-C(29)	1.523(2)
N(3)-C(13)	1.464(2)	C(16)-C(21)	1.394(2)	C(28)-C(30)	1.530(2)
N(3)-C(9)	1.465(2)	C(16)-C(17)	1.396(2)	C(31)-C(33)	1.534(2)
C(1)-C(2)	1.3558(18)	C(17)-C(18)	1.392(2)	C(31)-C(32)	1.534(2)
C(1)-C(6)	1.5374(18)	C(18)-C(19)	1.380(2)		

Angles (°)

N(2)-P(1)-N(3)	93.93(6)	C(2)-C(1)-P(1)	130.61(10)	N(3)-C(13)-C(15)	112.43(17)
N(2)-P(1)-C(1)	104.80(6)	C(6)-C(1)-P(1)	123.79(10)	N(3)-C(13)-C(14)	109.98(14)
N(3)-P(1)-C(1)	98.29(6)	C(1)-C(2)-N(1)	131.53(11)	C(15)-C(13)-C(14)	109.38(16)
N(1)-Si(1)-C(16)	113.56(6)	C(1)-C(2)-C(3)	107.85(11)	C(21)-C(16)-C(17)	117.99(14)
N(1)-Si(1)-Cl(2)	108.13(4)	N(1)-C(2)-C(3)	120.45(11)	C(21)-C(16)-Si(1)	120.43(13)
C(16)-Si(1)-Cl(2)	109.45(5)	C(7)-C(3)-C(2)	100.16(11)	C(17)-C(16)-Si(1)	121.53(11)
N(1)-Si(1)-Cl(1)	113.36(4)	C(7)-C(3)-C(4)	100.60(11)	C(18)-C(17)-C(16)	121.12(15)
C(16)-Si(1)-Cl(1)	108.60(5)	C(2)-C(3)-C(4)	106.34(11)	C(19)-C(18)-C(17)	119.69(17)
Cl(2)-Si(1)-Cl(1)	103.19(2)	C(5)-C(4)-C(3)	102.72(12)	C(20)-C(19)-C(18)	120.04(16)
C(2)-N(1)-C(22)	118.73(10)	C(6)-C(5)-C(4)	102.55(11)	C(19)-C(20)-C(21)	120.49(16)
C(2)-N(1)-Si(1)	121.57(8)	C(7)-C(6)-C(1)	100.83(11)	C(20)-C(21)-C(16)	120.67(17)
C(22)-N(1)-Si(1)	119.46(8)	C(7)-C(6)-C(5)	101.14(12)	C(27)-C(22)-C(23)	121.96(12)
C(8)-N(2)-C(10)	116.70(13)	C(1)-C(6)-C(5)	107.28(12)	C(27)-C(22)-N(1)	118.48(11)
C(8)-N(2)-P(1)	108.95(11)	C(3)-C(7)-C(6)	93.56(11)	C(23)-C(22)-N(1)	119.52(12)
C(10)-N(2)-P(1)	115.88(11)	N(2)-C(8)-C(9)	108.26(13)	C(24)-C(23)-C(22)	117.32(13)
C(13)-N(3)-C(9)	118.23(13)	N(3)-C(9)-C(8)	105.58(13)	C(24)-C(23)-C(31)	119.69(13)
C(13)-N(3)-P(1)	116.92(11)	N(2)-C(10)-C(11)	110.64(18)	C(22)-C(23)-C(31)	122.99(12)
C(9)-N(3)-P(1)	110.49(11)	N(2)-C(10)-C(12)	114.26(16)	C(25)-C(24)-C(23)	121.69(14)
C(2)-C(1)-C(6)	105.36(11)	C(11)-C(10)-C(12)	110.76(17)	C(24)-C(25)-C(26)	119.94(13)

C(25)-C(26)-C(27)	121.03(14)	C(27)-C(28)-C(29)	111.57(13)	C(23)-C(31)-C(32)	112.58(12)
C(22)-C(27)-C(26)	118.04(13)	C(27)-C(28)-C(30)	111.50(13)	C(33)-C(31)-C(32)	108.52(12)
C(22)-C(27)-C(28)	123.24(12)	C(29)-C(28)-C(30)	110.85(14)		
C(26)-C(27)-C(28)	118.71(13)	C(23)-C(31)-C(33)	111.65(13)		

	<p>Composé 5</p> <table> <tr> <td>Crystal system</td><td>Monoclinic</td></tr> <tr> <td>Space group</td><td>P2(1)/c</td></tr> <tr> <td>Unit cell dimensions</td><td></td></tr> <tr> <td>a = 10.6618(2) Å</td><td>$\alpha = 90^\circ$.</td></tr> <tr> <td>b = 11.7094(2) Å</td><td>$\beta = 95.5560(10)^\circ$.</td></tr> <tr> <td>c = 29.3552(6) Å</td><td>$\gamma = 90^\circ$.</td></tr> <tr> <td>Volume</td><td>3647.58(12) Å³</td></tr> <tr> <td>Density (calculated)</td><td>1.100 Mg/m³</td></tr> <tr> <td>Absorption coefficient</td><td>0.167 mm⁻¹</td></tr> <tr> <td>Crystal size</td><td>0.40 x 0.30 x 0.05 mm³</td></tr> </table>	Crystal system	Monoclinic	Space group	P2(1)/c	Unit cell dimensions		a = 10.6618(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.	b = 11.7094(2) Å	$\beta = 95.5560(10)^\circ$.	c = 29.3552(6) Å	$\gamma = 90^\circ$.	Volume	3647.58(12) Å ³	Density (calculated)	1.100 Mg/m ³	Absorption coefficient	0.167 mm ⁻¹	Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.05 mm ³
Crystal system	Monoclinic																				
Space group	P2(1)/c																				
Unit cell dimensions																					
a = 10.6618(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.																				
b = 11.7094(2) Å	$\beta = 95.5560(10)^\circ$.																				
c = 29.3552(6) Å	$\gamma = 90^\circ$.																				
Volume	3647.58(12) Å ³																				
Density (calculated)	1.100 Mg/m ³																				
Absorption coefficient	0.167 mm ⁻¹																				
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.05 mm ³																				
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 26.37°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F²</p> <p>Final R indices [I > 2sigma(I)]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C₃₅ H₅₄ N₃ P Si₂</p> <p>603.96</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 Å</p> <p>4</p> <p>1312</p> <p>5.17 to 26.37°.</p> <p>-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -36 ≤ l ≤ 36</p> <p>40161</p> <p>7418 [R(int) = 0.0664]</p> <p>99.2 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>1.000000 and 0.850754</p> <p>Full-matrix least-squares on F²</p> <p>7418 / 363 / 471</p> <p>1.036</p> <p>R1 = 0.0524, wR2 = 0.1173</p> <p>R1 = 0.1023, wR2 = 0.1474</p> <p>0.535 and -0.466 e.Å⁻³</p>																				

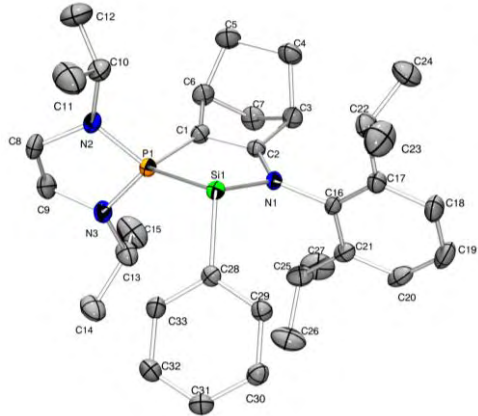
Longueur de liaisons (Å)

P(1)-N(3)	1.701(2)	C(20)-C(21)	1.378(4)	C(12)-C(15)	1.533(4)
P(1)-N(2)	1.706(2)	C(21)-C(22)	1.377(4)	C(12)-C(14)	1.533(4)
P(1)-C(1)	1.729(3)	C(22)-C(23)	1.395(4)	Si(2)-C(16)	1.854(3)
P(1)-Si(1)	2.3186(10)	C(23)-C(27)	1.518(4)	Si(2)-C(17)	1.866(4)
P(1)-Si(2)	2.5556(10)	C(24)-C(26)	1.527(4)	Si(1)-C(30)	1.897(14)
C(1)-C(2)	1.389(3)	C(24)-C(25)	1.534(4)	Si(1)-C(30')	1.901(6)
C(1)-C(6)	1.531(4)	C(27)-C(28)	1.517(5)	C(30)-C(31)	1.409(14)
C(2)-N(1)	1.348(3)	C(27)-C(29)	1.531(5)	C(30)-C(35)	1.410(14)
C(2)-C(3)	1.516(4)	N(2)-C(8')	1.477(6)	C(31)-C(32)	1.392(15)
C(3)-C(7)	1.548(4)	N(2)-C(8)	1.479(16)	C(32)-C(33)	1.369(14)
C(3)-C(4)	1.560(5)	N(2)-Si(2)	1.732(3)	C(33)-C(34)	1.362(14)
C(4)-C(5)	1.556(4)	C(8)-C(10)	1.537(19)	C(34)-C(35)	1.393(13)
C(5)-C(6)	1.548(5)	C(8)-C(9)	1.539(18)	C(30')-C(31')	1.395(8)
C(6)-C(7)	1.553(4)	C(8)-C(11)	1.541(19)	C(30')-C(35')	1.401(10)
N(1)-C(18)	1.445(3)	C(8')-C(10')	1.502(9)	C(31')-C(32')	1.391(9)
N(1)-Si(1)	1.846(2)	C(8')-C(11')	1.536(9)	C(32')-C(33')	1.367(8)
C(18)-C(19)	1.405(4)	C(8')-C(9')	1.544(8)	C(33')-C(34')	1.368(8)
C(18)-C(23)	1.414(4)	N(3)-C(12)	1.488(4)	C(34')-C(35')	1.393(7)
C(19)-C(20)	1.395(3)	N(3)-Si(2)	1.740(2)		
C(19)-C(24)	1.529(4)	C(12)-C(13)	1.515(4)		

Angles (°)

N(3)-P(1)-N(2)	84.95(12)	N(1)-C(2)-C(1)	124.1(2)	C(2)-N(1)-Si(1)	112.79(16)
N(3)-P(1)-C(1)	119.09(12)	N(1)-C(2)-C(3)	128.4(2)	C(18)-N(1)-Si(1)	123.16(17)
N(2)-P(1)-C(1)	114.54(14)	C(1)-C(2)-C(3)	107.4(2)	C(19)-C(18)-C(23)	121.1(2)
N(3)-P(1)-Si(1)	114.62(9)	C(2)-C(3)-C(7)	99.7(2)	C(19)-C(18)-N(1)	119.5(2)
N(2)-P(1)-Si(1)	135.54(10)	C(2)-C(3)-C(4)	106.6(2)	C(23)-C(18)-N(1)	119.3(2)
C(1)-P(1)-Si(1)	91.15(9)	C(7)-C(3)-C(4)	100.7(3)	C(20)-C(19)-C(18)	118.2(2)
N(3)-P(1)-Si(2)	42.63(8)	C(5)-C(4)-C(3)	103.4(3)	C(20)-C(19)-C(24)	118.6(2)
N(2)-P(1)-Si(2)	42.37(9)	C(6)-C(5)-C(4)	102.8(3)	C(18)-C(19)-C(24)	123.2(2)
C(1)-P(1)-Si(2)	129.38(9)	C(1)-C(6)-C(5)	107.6(3)	C(21)-C(20)-C(19)	121.4(3)
Si(1)-P(1)-Si(2)	138.44(4)	C(1)-C(6)-C(7)	100.2(2)	C(22)-C(21)-C(20)	119.9(2)
C(2)-C(1)-C(6)	105.9(2)	C(5)-C(6)-C(7)	100.6(3)	C(21)-C(22)-C(23)	121.6(3)
C(2)-C(1)-P(1)	116.0(2)	C(3)-C(7)-C(6)	93.7(2)	C(22)-C(23)-C(18)	117.8(3)
C(6)-C(1)-P(1)	137.9(2)	C(2)-N(1)-C(18)	122.4(2)	C(22)-C(23)-C(27)	120.4(2)

C(18)-C(23)-C(27)	121.9(2)	N(2)-C(8'')-C(9')	108.6(5)	N(1)-Si(1)-C(30)	102.8(18)
C(26)-C(24)-C(19)	112.2(2)	C(10'')-C(8'')-C(9')	108.8(6)	N(1)-Si(1)-C(30')	108.0(7)
C(26)-C(24)-C(25)	111.0(3)	C(11'')-C(8'')-C(9')	108.7(6)	C(30)-Si(1)-C(30')	6(3)
C(19)-C(24)-C(25)	110.0(2)	C(12)-N(3)-P(1)	130.09(18)	N(1)-Si(1)-P(1)	89.02(7)
C(28)-C(27)-C(23)	111.7(3)	C(12)-N(3)-Si(2)	130.90(17)	C(30)-Si(1)-P(1)	106.0(10)
C(28)-C(27)-C(29)	110.2(3)	P(1)-N(3)-Si(2)	95.91(12)	C(30')-Si(1)-P(1)	108.3(4)
C(23)-C(27)-C(29)	112.4(3)	N(3)-C(12)-C(13)	110.7(2)	C(31)-C(30)-C(35)	116.4(13)
C(8'')-N(2)-C(8)	3.4(13)	N(3)-C(12)-C(15)	107.0(2)	C(31)-C(30)-Si(1)	117.6(16)
C(8'')-N(2)-P(1)	129.0(3)	C(13)-C(12)-C(15)	109.5(3)	C(35)-C(30)-Si(1)	125.1(13)
C(8)-N(2)-P(1)	130.0(9)	N(3)-C(12)-C(14)	110.2(3)	C(32)-C(31)-C(30)	120.5(17)
C(8'')-N(2)-Si(2)	134.2(3)	C(13)-C(12)-C(14)	110.6(3)	C(33)-C(32)-C(31)	120.4(16)
C(8)-N(2)-Si(2)	133.7(9)	C(15)-C(12)-C(14)	108.7(2)	C(34)-C(33)-C(32)	118.9(15)
P(1)-N(2)-Si(2)	96.03(13)	N(2)-Si(2)-N(3)	83.00(11)	C(33)-C(34)-C(35)	121.4(14)
N(2)-C(8)-C(10)	108.4(15)	N(2)-Si(2)-C(16)	116.13(17)	C(34)-C(35)-C(30)	120.6(13)
N(2)-C(8)-C(9)	119.5(17)	N(3)-Si(2)-C(16)	116.52(15)	C(31'')-C(30'')-C(35'')	115.4(7)
C(10)-C(8)-C(9)	98.7(17)	N(2)-Si(2)-C(17)	114.54(18)	C(31'')-C(30'')-Si(1)	122.1(6)
N(2)-C(8)-C(11)	112.4(15)	N(3)-Si(2)-C(17)	115.61(17)	C(35'')-C(30'')-Si(1)	121.1(7)
C(10)-C(8)-C(11)	108.5(18)	C(16)-Si(2)-C(17)	109.22(18)	C(32'')-C(31'')-C(30'')	122.4(9)
C(9)-C(8)-C(11)	108.2(17)	N(2)-Si(2)-P(1)	41.60(8)	C(33'')-C(32'')-C(31'')	120.0(8)
N(2)-C(8'')-C(10'')	108.0(6)	N(3)-Si(2)-P(1)	41.46(7)	C(32'')-C(33'')-C(34'')	119.7(7)
N(2)-C(8'')-C(11'')	109.1(5)	C(16)-Si(2)-P(1)	127.97(13)	C(33'')-C(34'')-C(35'')	120.0(6)
C(10'')-C(8'')-C(11'')	113.5(6)	C(17)-Si(2)-P(1)	122.80(14)	C(34'')-C(35'')-C(30'')	122.2(6)

	<p>Composé 6</p> <table> <tr> <td>Crystal system</td><td>Monoclinic</td></tr> <tr> <td>Space group</td><td>P2(1)/n</td></tr> <tr> <td>Unit cell dimensions</td><td></td></tr> <tr> <td>a = 9.3415(2) Å</td><td>$\alpha = 90^\circ$.</td></tr> <tr> <td>b = 18.7318(4) Å</td><td>$\beta = 103.900(2)^\circ$.</td></tr> <tr> <td>c = 19.0911(4) Å</td><td>$\gamma = 90^\circ$.</td></tr> <tr> <td>Volume</td><td>3242.79(12) Å³</td></tr> <tr> <td>Density (calculated)</td><td>1.118 Mg/m³</td></tr> <tr> <td>Absorption coefficient</td><td>0.147 mm⁻¹</td></tr> <tr> <td>Crystal size</td><td>0.15 x 0.05 x 0.05 mm³</td></tr> </table>	Crystal system	Monoclinic	Space group	P2(1)/n	Unit cell dimensions		a = 9.3415(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.	b = 18.7318(4) Å	$\beta = 103.900(2)^\circ$.	c = 19.0911(4) Å	$\gamma = 90^\circ$.	Volume	3242.79(12) Å ³	Density (calculated)	1.118 Mg/m ³	Absorption coefficient	0.147 mm ⁻¹	Crystal size	0.15 x 0.05 x 0.05 mm ³
Crystal system	Monoclinic																				
Space group	P2(1)/n																				
Unit cell dimensions																					
a = 9.3415(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.																				
b = 18.7318(4) Å	$\beta = 103.900(2)^\circ$.																				
c = 19.0911(4) Å	$\gamma = 90^\circ$.																				
Volume	3242.79(12) Å ³																				
Density (calculated)	1.118 Mg/m ³																				
Absorption coefficient	0.147 mm ⁻¹																				
Crystal size	0.15 x 0.05 x 0.05 mm ³																				
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 28.28°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F²</p> <p>Final R indices [I > 2σ(I)]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C₃₃ H₄₈ N₃ P Si</p> <p>545.80</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 Å</p> <p>4</p> <p>1184</p> <p>5.14 to 24.71°.</p> <p>-10 ≤ h ≤ 10, -21 ≤ k ≤ 21, -22 ≤ l ≤ 22</p> <p>35709</p> <p>5460 [R(int) = 0.0786]</p> <p>98.9 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9927 and 0.9783</p> <p>Full-matrix least-squares on F²</p> <p>5460 / 1374 / 686</p> <p>1.019</p> <p>R1 = 0.0474, wR2 = 0.0970</p> <p>R1 = 0.0931, wR2 = 0.1151</p> <p>0.183 and -0.163 e.Å⁻³</p>																				

Longueur de liaisons (Å)

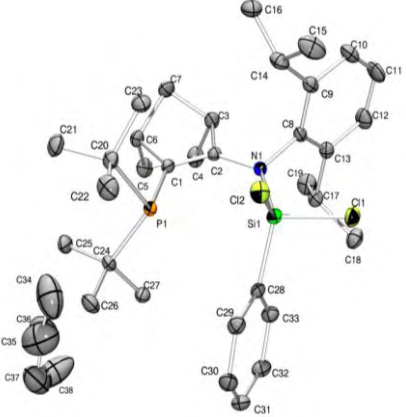
P(1)-N(2)	1.670(3)	C(17)-C(18)	1.390(5)	C(2')-N(1')	1.373(15)
P(1)-N(3)	1.685(3)	C(18)-C(19)	1.371(5)	C(2')-C(3')	1.491(17)
P(1)-C(1)	1.733(4)	C(19)-C(20)	1.378(5)	C(3')-C(7')	1.531(17)
P(1)-Si(1)	2.304(3)	C(20)-C(21)	1.400(5)	C(3')-C(4')	1.549(18)
C(12)-C(10)	1.518(6)	C(21)-C(22)	1.521(5)	C(4')-C(5')	1.542(17)
C(11)-C(10)	1.526(6)	C(22)-C(24)	1.506(6)	C(5')-C(6')	1.577(19)
C(10)-N(2)	1.477(5)	C(22)-C(23)	1.528(6)	C(6')-C(7')	1.534(18)
N(2)-C(8)	1.448(4)	Si(1)-C(28)	1.906(3)	N(1')-C(16')	1.481(14)
C(8)-C(9)	1.511(5)	C(28)-C(33)	1.387(5)	N(1')-Si(1')	1.828(16)
C(9)-N(3)	1.455(5)	C(28)-C(29)	1.402(5)	C(16')-C(21')	1.397(17)
N(3)-C(13)	1.466(5)	C(29)-C(30)	1.384(4)	C(16')-C(17')	1.398(16)
C(13)-C(14)	1.523(6)	C(30)-C(31)	1.376(4)	C(27')-C(25')	1.56(2)
C(13)-C(15)	1.535(6)	C(31)-C(32)	1.378(5)	C(26')-C(25')	1.53(2)
C(1)-C(2)	1.385(4)	C(32)-C(33)	1.395(4)	C(25')-C(17')	1.526(18)
C(1)-C(6)	1.524(4)	P(1')-N(2')	1.666(14)	C(17')-C(18')	1.412(17)
C(2)-N(1)	1.350(4)	P(1')-N(3')	1.686(16)	C(18')-C(19')	1.357(17)
C(2)-C(3)	1.520(4)	P(1')-C(1')	1.738(15)	C(19')-C(20')	1.369(16)
C(3)-C(7)	1.540(5)	P(1')-Si(1')	2.302(15)	C(20')-C(21')	1.406(18)
C(3)-C(4)	1.553(5)	C(12')-C(10')	1.534(19)	C(21')-C(22')	1.521(18)
C(4)-C(5)	1.547(5)	C(11')-C(10')	1.523(19)	C(22')-C(24')	1.50(2)
C(5)-C(6)	1.551(5)	C(10')-N(2')	1.486(18)	C(22')-C(23')	1.54(2)
C(6)-C(7)	1.539(5)	N(2')-C(8')	1.432(17)	Si(1')-C(28')	1.914(16)
N(1)-C(16)	1.464(4)	C(8')-C(9')	1.521(17)	C(28')-C(33')	1.388(16)
N(1)-Si(1)	1.843(3)	C(9')-N(3')	1.445(18)	C(28')-C(29')	1.406(16)
C(16)-C(17)	1.400(5)	N(3')-C(13')	1.468(18)	C(29')-C(30')	1.397(16)
C(16)-C(21)	1.400(5)	C(13')-C(14')	1.540(19)	C(30')-C(31')	1.368(17)
C(27)-C(25)	1.547(6)	C(13')-C(15')	1.56(2)	C(31')-C(32')	1.367(17)
C(26)-C(25)	1.522(6)	C(1')-C(2')	1.394(15)	C(32')-C(33')	1.385(16)
C(25)-C(17)	1.517(5)	C(1')-C(6')	1.521(17)		

Angles (°)

N(2)-P(1)-N(3)	91.91(16)	N(3)-P(1)-Si(1)	128.0(3)	C(12)-C(10)-C(11)	112.1(5)
N(2)-P(1)-C(1)	112.94(18)	C(1)-P(1)-Si(1)	92.41(13)	C(8)-N(2)-C(10)	122.0(4)
N(3)-P(1)-C(1)	117.5(3)	N(2)-C(10)-C(12)	112.7(5)	C(8)-N(2)-P(1)	113.2(2)
N(2)-P(1)-Si(1)	115.49(15)	N(2)-C(10)-C(11)	109.9(4)	C(10)-N(2)-P(1)	122.4(3)

N(2)-C(8)-C(9)	105.8(3)	C(20)-C(21)-C(16)	117.9(4)	C(2')-C(1')-P(1')	114.9(14)
N(3)-C(9)-C(8)	103.8(3)	C(20)-C(21)-C(22)	119.7(4)	C(6')-C(1')-P(1')	140.2(15)
C(9)-N(3)-C(13)	120.5(4)	C(16)-C(21)-C(22)	122.4(4)	N(1')-C(2')-C(1')	121.3(15)
C(9)-N(3)-P(1)	113.0(3)	C(24)-C(22)-C(21)	112.8(5)	N(1')-C(2')-C(3')	130.0(16)
C(13)-N(3)-P(1)	119.9(3)	C(24)-C(22)-C(23)	110.6(4)	C(1')-C(2')-C(3')	108.5(14)
N(3)-C(13)-C(14)	112.5(4)	C(21)-C(22)-C(23)	113.0(4)	C(2')-C(3')-C(7')	100.9(16)
N(3)-C(13)-C(15)	110.8(4)	N(1)-Si(1)-C(28)	104.3(2)	C(2')-C(3')-C(4')	107.3(19)
C(14)-C(13)-C(15)	110.6(5)	N(1)-Si(1)-P(1)	88.23(12)	C(7')-C(3')-C(4')	99.4(15)
C(2)-C(1)-C(6)	105.5(3)	C(28)-Si(1)-P(1)	106.2(2)	C(5')-C(4')-C(3')	103.0(15)
C(2)-C(1)-P(1)	115.1(3)	C(33)-C(28)-C(29)	115.8(3)	C(4')-C(5')-C(6')	103.1(15)
C(6)-C(1)-P(1)	139.4(3)	C(33)-C(28)-Si(1)	122.3(3)	C(1')-C(6')-C(7')	102.7(16)
N(1)-C(2)-C(1)	123.6(3)	C(29)-C(28)-Si(1)	121.1(4)	C(1')-C(6')-C(5')	103.8(19)
N(1)-C(2)-C(3)	128.3(3)	C(30)-C(29)-C(28)	122.4(3)	C(7')-C(6')-C(5')	99.2(15)
C(1)-C(2)-C(3)	107.7(3)	C(31)-C(30)-C(29)	120.0(3)	C(3')-C(7')-C(6')	94.4(12)
C(2)-C(3)-C(7)	99.8(3)	C(30)-C(31)-C(32)	119.6(3)	C(2')-N(1')-C(16')	115.9(14)
C(2)-C(3)-C(4)	105.1(3)	C(31)-C(32)-C(33)	119.7(3)	C(2')-N(1')-Si(1')	115.0(12)
C(7)-C(3)-C(4)	100.7(3)	C(28)-C(33)-C(32)	122.4(4)	C(16')-N(1')-Si(1')	128.6(13)
C(5)-C(4)-C(3)	103.6(3)	N(2')-P(1')-N(3')	89.9(10)	C(21')-C(16')-C(17')	124.0(15)
C(4)-C(5)-C(6)	102.7(3)	N(2')-P(1')-C(1')	115.9(12)	C(21')-C(16')-N(1')	117.6(15)
C(1)-C(6)-C(7)	100.8(3)	N(3')-P(1')-C(1')	115.1(16)	C(17')-C(16')-N(1')	118.4(15)
C(1)-C(6)-C(5)	107.0(3)	N(2')-P(1')-Si(1')	113.2(9)	C(17')-C(25')-C(26')	112(2)
C(7)-C(6)-C(5)	100.4(3)	N(3')-P(1')-Si(1')	132.3(14)	C(17')-C(25')-C(27')	108(2)
C(6)-C(7)-C(3)	94.2(3)	C(1')-P(1')-Si(1')	92.4(8)	C(26')-C(25')-C(27')	113(2)
C(2)-N(1)-C(16)	120.8(3)	N(2')-C(10')-C(11')	111(2)	C(16')-C(17')-C(18')	117.9(16)
C(2)-N(1)-Si(1)	114.3(2)	N(2')-C(10')-C(12')	109(2)	C(16')-C(17')-C(25')	126(2)
C(16)-N(1)-Si(1)	124.8(3)	C(11')-C(10')-C(12')	110(2)	C(18')-C(17')-C(25')	115.1(19)
C(17)-C(16)-C(21)	121.8(4)	C(8')-N(2')-C(10')	122.0(17)	C(19')-C(18')-C(17')	119.4(17)
C(17)-C(16)-N(1)	119.2(3)	C(8')-N(2')-P(1')	117.2(12)	C(18')-C(19')-C(20')	120.9(16)
C(21)-C(16)-N(1)	118.9(4)	C(10')-N(2')-P(1')	120.6(16)	C(19')-C(20')-C(21')	123.5(16)
C(17)-C(25)-C(26)	110.4(5)	N(2')-C(8')-C(9')	108.2(13)	C(16')-C(21')-C(20')	114.0(16)
C(17)-C(25)-C(27)	110.7(4)	N(3')-C(9')-C(8')	105.1(14)	C(16')-C(21')-C(22')	126(2)
C(26)-C(25)-C(27)	112.8(4)	C(9')-N(3')-C(13')	120.0(17)	C(20')-C(21')-C(22')	119.8(19)
C(18)-C(17)-C(16)	117.7(3)	C(9')-N(3')-P(1')	117.8(13)	C(24')-C(22')-C(21')	115(2)
C(18)-C(17)-C(25)	119.5(3)	C(13')-N(3')-P(1')	121.3(17)	C(24')-C(22')-C(23')	109(2)
C(16)-C(17)-C(25)	122.7(3)	N(3')-C(13')-C(14')	109(2)	C(21')-C(22')-C(23')	116(3)
C(19)-C(18)-C(17)	121.5(4)	N(3')-C(13')-C(15')	110(2)	N(1')-Si(1')-C(28')	104.7(16)
C(18)-C(19)-C(20)	120.4(3)	C(14')-C(13')-C(15')	106(2)	N(1')-Si(1')-P(1')	87.4(7)
C(19)-C(20)-C(21)	120.6(4)	C(2')-C(1')-C(6')	104.5(14)	C(28')-Si(1')-P(1')	102.2(13)

C(33')-C(28')-C(29')	117.5(16)	C(30')-C(29')-C(28')	120.1(19)	C(31')-C(32')-C(33')	120.6(18)
C(33')-C(28')-Si(1')	121.3(17)	C(31')-C(30')-C(29')	120.6(19)	C(32')-C(33')-C(28')	121.3(17)
C(29')-C(28')-Si(1')	121.1(16)	C(32')-C(31')-C(30')	119.6(19)		

	<p>Composé 7</p> <p>Crystal system : Monoclinic</p> <p>Space group : P2(1)/c</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 9.5979(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$</p> <p>$b = 11.8055(3) \text{ \AA}$ $\beta = 92.878(2)^\circ$</p> <p>$c = 31.6713(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$</p> <p>Volume: $3584.09(18) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.158 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient : 0.283 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.60 \times 0.40 \times 0.20 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to $\theta = 28.28^\circ$</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C35.50 H54 Cl2 N P Si</p> <p>624.76</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>4</p> <p>1348</p> <p>5.11 to 28.28°</p> <p>$-12 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -42 \leq l \leq 42$</p> <p>51384</p> <p>8837 [R(int) = 0.0445]</p> <p>99.3 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9455 and 0.8485</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>8837 / 34 / 398</p> <p>1.085</p> <p>$R1 = 0.0476, wR2 = 0.1075$</p> <p>$R1 = 0.0683, wR2 = 0.1184$</p> <p>0.438 and $-0.245 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

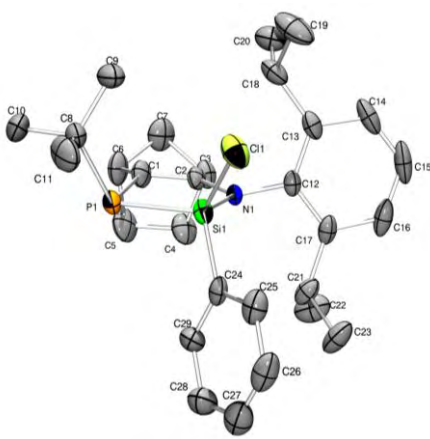
Longueur de liaisons (Å)

Si(1)-N(1)	1.7466(14)	C(5)-C(6)	1.554(3)	C(20)-C(22)	1.536(3)
Si(1)-C(28)	1.8570(19)	C(6)-C(7)	1.534(3)	C(20)-C(21)	1.540(3)
Si(1)-Cl(2)	2.0616(7)	C(8)-C(13)	1.407(3)	C(24)-C(25)	1.532(3)
Si(1)-Cl(1)	2.0680(7)	C(8)-C(9)	1.407(3)	C(24)-C(26)	1.537(3)
P(1)-C(1)	1.8031(18)	C(9)-C(10)	1.398(3)	C(24)-C(27)	1.540(3)
P(1)-C(24)	1.8935(19)	C(9)-C(14)	1.515(3)	C(28)-C(33)	1.394(3)
P(1)-C(20)	1.9095(19)	C(10)-C(11)	1.380(3)	C(28)-C(29)	1.396(3)
N(1)-C(2)	1.424(2)	C(11)-C(12)	1.377(3)	C(29)-C(30)	1.382(3)
N(1)-C(8)	1.469(2)	C(12)-C(13)	1.396(3)	C(30)-C(31)	1.383(3)
C(1)-C(2)	1.357(2)	C(13)-C(17)	1.523(3)	C(31)-C(32)	1.377(3)
C(1)-C(6)	1.543(2)	C(14)-C(15)	1.530(3)	C(32)-C(33)	1.389(3)
C(2)-C(3)	1.534(2)	C(14)-C(16)	1.539(3)	C(34)-C(35)	1.379(15)
C(3)-C(7)	1.536(3)	C(17)-C(18)	1.534(3)	C(35)-C(36)	1.486(14)
C(3)-C(4)	1.557(3)	C(17)-C(19)	1.538(3)	C(36)-C(37)	1.534(15)
C(4)-C(5)	1.547(3)	C(20)-C(23)	1.533(3)	C(37)-C(38)	1.480(14)

Angles (°)

N(1)-Si(1)-C(28)	119.50(8)	C(2)-C(3)-C(7)	99.89(15)	C(12)-C(13)-C(8)	118.07(18)
N(1)-Si(1)-Cl(2)	117.13(5)	C(2)-C(3)-C(4)	106.32(15)	C(12)-C(13)-C(17)	118.44(18)
C(28)-Si(1)-Cl(2)	110.25(6)	C(7)-C(3)-C(4)	100.84(16)	C(8)-C(13)-C(17)	123.49(17)
N(1)-Si(1)-Cl(1)	103.72(5)	C(5)-C(4)-C(3)	103.24(17)	C(9)-C(14)-C(15)	112.1(2)
C(28)-Si(1)-Cl(1)	103.39(6)	C(4)-C(5)-C(6)	102.39(16)	C(9)-C(14)-C(16)	110.99(18)
Cl(2)-Si(1)-Cl(1)	99.33(3)	C(7)-C(6)-C(1)	100.52(15)	C(15)-C(14)-C(16)	110.32(19)
C(1)-P(1)-C(24)	105.47(9)	C(7)-C(6)-C(5)	100.17(17)	C(13)-C(17)-C(18)	111.72(17)
C(1)-P(1)-C(20)	104.89(9)	C(1)-C(6)-C(5)	108.30(15)	C(13)-C(17)-C(19)	111.61(17)
C(24)-P(1)-C(20)	109.92(9)	C(6)-C(7)-C(3)	93.65(15)	C(18)-C(17)-C(19)	109.35(17)
C(2)-N(1)-C(8)	114.05(13)	C(13)-C(8)-C(9)	120.86(17)	C(23)-C(20)-C(22)	107.98(18)
C(2)-N(1)-Si(1)	128.75(12)	C(13)-C(8)-N(1)	119.81(16)	C(23)-C(20)-C(21)	108.09(18)
C(8)-N(1)-Si(1)	116.27(11)	C(9)-C(8)-N(1)	119.33(16)	C(22)-C(20)-C(21)	108.77(18)
C(2)-C(1)-C(6)	105.99(15)	C(10)-C(9)-C(8)	118.49(19)	C(23)-C(20)-P(1)	106.17(13)
C(2)-C(1)-P(1)	123.82(13)	C(10)-C(9)-C(14)	118.45(18)	C(22)-C(20)-P(1)	107.04(15)
C(6)-C(1)-P(1)	130.19(13)	C(8)-C(9)-C(14)	123.04(17)	C(21)-C(20)-P(1)	118.39(15)
C(1)-C(2)-N(1)	132.17(16)	C(11)-C(10)-C(9)	121.0(2)	C(25)-C(24)-C(26)	108.98(17)
C(1)-C(2)-C(3)	107.34(15)	C(12)-C(11)-C(10)	119.8(2)	C(25)-C(24)-C(27)	107.99(17)
N(1)-C(2)-C(3)	120.44(15)	C(11)-C(12)-C(13)	121.7(2)	C(26)-C(24)-C(27)	108.29(17)

C(25)-C(24)-P(1) 118.11(14)	C(29)-C(28)-Si(1) 121.62(15)	C(32)-C(33)-C(28) 121.01(19)
C(26)-C(24)-P(1) 107.38(14)	C(30)-C(29)-C(28) 121.16(19)	C(34)-C(35)-C(36) 114.1(13)
C(27)-C(24)-P(1) 105.72(13)	C(29)-C(30)-C(31) 120.2(2)	C(35)-C(36)-C(37) 109.6(10)
C(33)-C(28)-C(29) 117.72(17)	C(32)-C(31)-C(30) 119.6(2)	C(38)-C(37)-C(36) 104.8(10)
C(33)-C(28)-Si(1) 120.42(14)	C(31)-C(32)-C(33) 120.3(2)	

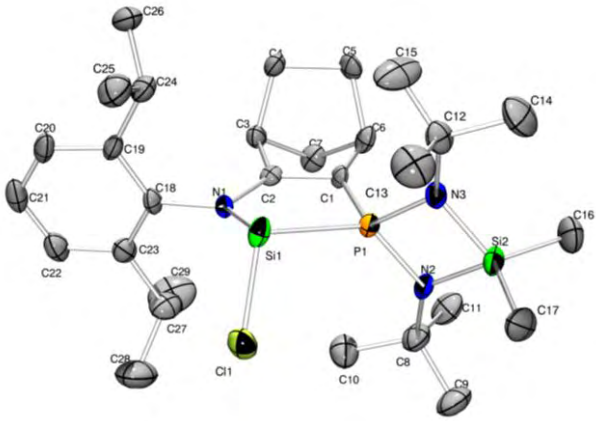
	<p>Composé 10</p> <p>Crystal system : Triclinic</p> <p>Space group : P-1</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 9.1465(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 83.011(2)^\circ$</p> <p>$b = 9.4684(9) \text{ \AA}$ $\beta = 79.968(2)^\circ$</p> <p>$c = 17.8457(17) \text{ \AA}$ $\gamma = 68.783(2)^\circ$</p> <p>Volume: $1415.8(2) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.164 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient : 0.251 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.20 \times 0.15 \times 0.05 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula :</p> <p>Formula weight :</p> <p>Temperature :</p> <p>Wavelength :</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 24.71°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>$\text{C}_{29} \text{H}_{39} \text{Cl} \text{N} \text{P} \text{Si}$</p> <p>496.12</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>2</p> <p>532</p> <p>$5.12 \text{ to } 24.71^\circ$</p> <p>$-9 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -20 \leq l \leq 20$</p> <p>13439</p> <p>4746 [$R(\text{int}) = 0.0810$]</p> <p>98.4 %</p> <p>None</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>4746 / 0 / 305</p> <p>0.858</p> <p>$R1 = 0.0595, wR2 = 0.1280$</p> <p>$R1 = 0.1355, wR2 = 0.1520$</p> <p>$0.516 \text{ and } -0.315 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

Longueur de liaison (Å)

P(1)-C(1)	1.791(4)	C(4)-C(5)	1.541(6)	C(17)-C(21)	1.521(5)
P(1)-C(8)	1.889(4)	C(5)-C(6)	1.546(6)	C(18)-C(20)	1.544(6)
P(1)-Si(1)	2.2773(16)	C(6)-C(7)	1.538(6)	C(18)-C(19)	1.556(6)
Si(1)-N(1)	1.759(3)	C(8)-C(11)	1.526(6)	C(21)-C(22)	1.537(6)
Si(1)-C(24)	1.847(4)	C(8)-C(9)	1.531(5)	C(21)-C(23)	1.538(6)
Si(1)-Cl(1)	2.0744(15)	C(8)-C(10)	1.544(6)	C(24)-C(29)	1.387(5)
N(1)-C(2)	1.403(5)	C(12)-C(17)	1.402(5)	C(24)-C(25)	1.407(6)
N(1)-C(12)	1.439(4)	C(12)-C(13)	1.407(5)	C(25)-C(26)	1.401(6)
C(1)-C(2)	1.367(5)	C(13)-C(14)	1.397(6)	C(26)-C(27)	1.361(7)
C(1)-C(6)	1.529(6)	C(13)-C(18)	1.520(6)	C(27)-C(28)	1.336(7)
C(2)-C(3)	1.501(5)	C(14)-C(15)	1.368(7)	C(28)-C(29)	1.392(6)
C(3)-C(7)	1.551(6)	C(15)-C(16)	1.362(7)		
C(3)-C(4)	1.564(5)	C(16)-C(17)	1.405(6)		

Angles (°)

C(1)-P(1)-C(8)	107.0(2)	C(5)-C(4)-C(3)	104.1(4)	C(12)-C(17)-C(16)	118.0(4)
C(1)-P(1)-Si(1)	88.61(14)	C(4)-C(5)-C(6)	102.5(3)	C(12)-C(17)-C(21)	122.5(4)
C(8)-P(1)-Si(1)	107.13(15)	C(1)-C(6)-C(7)	100.5(4)	C(16)-C(17)-C(21)	119.4(4)
N(1)-Si(1)-C(24)	115.14(16)	C(1)-C(6)-C(5)	107.0(4)	C(13)-C(18)-C(20)	111.3(4)
N(1)-Si(1)-Cl(1)	110.38(11)	C(7)-C(6)-C(5)	101.7(4)	C(13)-C(18)-C(19)	111.7(4)
C(24)-Si(1)-Cl(1)	104.46(15)	C(6)-C(7)-C(3)	93.8(4)	C(20)-C(18)-C(19)	109.6(4)
N(1)-Si(1)-P(1)	95.83(11)	C(11)-C(8)-C(9)	111.3(4)	C(17)-C(21)-C(22)	110.9(4)
C(24)-Si(1)-P(1)	111.67(13)	C(11)-C(8)-C(10)	110.4(4)	C(17)-C(21)-C(23)	112.6(4)
Cl(1)-Si(1)-P(1)	119.79(7)	C(9)-C(8)-C(10)	109.2(4)	C(22)-C(21)-C(23)	109.7(4)
C(2)-N(1)-C(12)	119.9(3)	C(11)-C(8)-P(1)	106.9(3)	C(29)-C(24)-C(25)	116.6(4)
C(2)-N(1)-Si(1)	113.1(2)	C(9)-C(8)-P(1)	113.3(3)	C(29)-C(24)-Si(1)	119.1(3)
C(12)-N(1)-Si(1)	124.9(2)	C(10)-C(8)-P(1)	105.6(3)	C(25)-C(24)-Si(1)	124.3(4)
C(2)-C(1)-C(6)	104.6(4)	C(17)-C(12)-C(13)	120.9(4)	C(26)-C(25)-C(24)	120.7(5)
C(2)-C(1)-P(1)	118.7(3)	C(17)-C(12)-N(1)	119.3(3)	C(27)-C(26)-C(25)	119.9(5)
C(6)-C(1)-P(1)	131.6(3)	C(13)-C(12)-N(1)	119.7(3)	C(28)-C(27)-C(26)	120.5(6)
C(1)-C(2)-N(1)	122.4(4)	C(14)-C(13)-C(12)	117.8(4)	C(27)-C(28)-C(29)	121.0(5)
C(1)-C(2)-C(3)	109.5(4)	C(14)-C(13)-C(18)	119.6(4)	C(24)-C(29)-C(28)	121.2(5)
N(1)-C(2)-C(3)	127.1(3)	C(12)-C(13)-C(18)	122.6(3)		
C(2)-C(3)-C(7)	99.3(3)	C(15)-C(14)-C(13)	121.7(5)		
C(2)-C(3)-C(4)	104.8(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.2(5)		
C(7)-C(3)-C(4)	100.0(3)	C(15)-C(16)-C(17)	121.2(5)		

	<p>Composé 14</p> <p>Crystal system : Monoclinic</p> <p>Space group : P2(1)/c</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 18.442(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$.</p> <p>$b = 10.0247(14) \text{ \AA}$ $\beta = 90.611(4)^\circ$.</p> <p>$c = 17.796(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.</p> <p>Volume: $3289.9(8) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.135 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient : 0.259 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.32 \times 0.20 \times 0.02 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 23.53°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>$\text{C}_{29} \text{H}_{49} \text{Cl} \text{N}_3 \text{P} \text{Si}_2$</p> <p>562.31</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>4</p> <p>1216</p> <p>5.11 to 23.53°.</p> <p>$-20 \leq h \leq 20$, $-11 \leq k \leq 11$, $-19 \leq l \leq 18$</p> <p>18154</p> <p>4829 [$R(\text{int}) = 0.1889$]</p> <p>98.9 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9948 and 0.9217</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>4829 / 358 / 451</p> <p>0.952</p> <p>$R1 = 0.0647$, $wR2 = 0.1304$</p> <p>$R1 = 0.2198$, $wR2 = 0.1898$</p> <p>0.283 and $-0.287 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

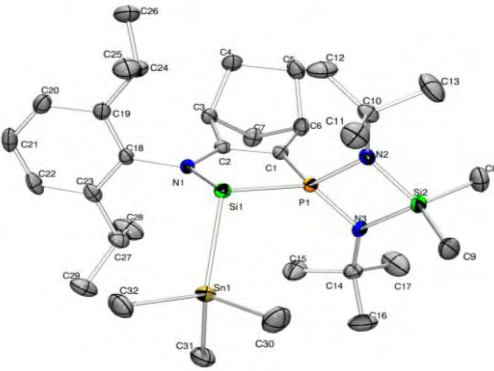
Longueur de liaisons (Å)

P(1)-N(2)	1.679(5)	N(3)-C(12)	1.476(8)	C(8)-C(10)	1.528(11)
P(1)-N(3)	1.680(5)	C(1)-C(2)	1.385(10)	C(8)-C(10')	1.535(17)
P(1)-C(1')	1.72(2)	C(1)-C(6)	1.524(11)	C(8)-C(9')	1.550(17)
P(1)-C(1)	1.731(11)	C(2)-C(3)	1.500(10)	C(8)-C(11)	1.569(11)
P(1)-Si(1)	2.366(3)	C(3)-C(4)	1.529(19)	C(12)-C(15)	1.485(9)
P(1)-Si(1')	2.425(13)	C(3)-C(7)	1.548(16)	C(12)-C(13)	1.537(9)
P(1)-Si(2)	2.541(2)	C(4)-C(5)	1.556(12)	C(12)-C(14)	1.543(9)
N(1)-C(2')	1.27(2)	C(5)-C(6)	1.519(15)	C(18)-C(23)	1.398(9)
N(1)-C(2)	1.410(13)	C(6)-C(7)	1.563(14)	C(18)-C(19)	1.413(8)
N(1)-C(18)	1.450(6)	C(1')-C(2')	1.388(16)	C(19)-C(20)	1.393(8)
N(1)-Si(1')	1.814(13)	C(1')-C(6')	1.517(17)	C(19)-C(24)	1.516(9)
N(1)-Si(1)	1.852(5)	C(2')-C(3')	1.497(16)	C(20)-C(21)	1.350(9)
Si(1)-Cl(1)	2.142(4)	C(3')-C(4')	1.52(2)	C(21)-C(22)	1.401(9)
Si(1')-Cl(1')	2.170(16)	C(3')-C(7')	1.55(2)	C(22)-C(23)	1.405(8)
Si(2)-N(2)	1.726(5)	C(4')-C(5')	1.573(18)	C(23)-C(27)	1.533(9)
Si(2)-N(3)	1.737(5)	C(5')-C(6')	1.51(2)	C(24)-C(26)	1.532(8)
Si(2)-C(17)	1.848(6)	C(6')-C(7')	1.57(2)	C(24)-C(25)	1.533(8)
Si(2)-C(16)	1.851(7)	C(8)-C(11')	1.504(17)	C(27)-C(28)	1.520(10)
N(2)-C(8)	1.478(8)	C(8)-C(9)	1.510(10)	C(27)-C(29)	1.536(10)

Angles (°)

N(2)-P(1)-N(3)	85.2(2)	N(2)-P(1)-Si(2)	42.44(18)	Si(1')-N(1)-Si(1)	30.8(5)
N(2)-P(1)-C(1')	124.4(17)	N(3)-P(1)-Si(2)	42.81(18)	N(1)-Si(1)-Cl(1)	102.1(2)
N(3)-P(1)-C(1')	116(2)	C(1')-P(1)-Si(2)	134.3(14)	N(1)-Si(1)-P(1)	87.01(16)
N(2)-P(1)-C(1)	113.7(8)	C(1)-P(1)-Si(2)	128.7(6)	Cl(1)-Si(1)-P(1)	100.90(12)
N(3)-P(1)-C(1)	119.1(9)	Si(1)-P(1)-Si(2)	136.35(9)	N(1)-Si(1')-Cl(1')	96.2(7)
C(1')-P(1)-C(1)	11(3)	Si(1')-P(1)-Si(2)	133.9(3)	N(1)-Si(1')-P(1)	86.1(5)
N(2)-P(1)-Si(1)	131.2(2)	C(2')-N(1)-C(2)	8(5)	Cl(1')-Si(1')-P(1)	98.4(7)
N(3)-P(1)-Si(1)	115.59(19)	C(2')-N(1)-C(18)	118(2)	N(2)-Si(2)-N(3)	82.1(2)
C(1')-P(1)-Si(1)	87.4(13)	C(2)-N(1)-C(18)	120.3(9)	N(2)-Si(2)-C(17)	114.8(3)
C(1)-P(1)-Si(1)	94.6(6)	C(2')-N(1)-Si(1')	121(2)	N(3)-Si(2)-C(17)	115.2(3)
N(2)-P(1)-Si(1')	111.3(4)	C(2)-N(1)-Si(1')	116.9(11)	N(2)-Si(2)-C(16)	116.1(3)
N(3)-P(1)-Si(1')	133.2(4)	C(18)-N(1)-Si(1')	120.2(6)	N(3)-Si(2)-C(16)	117.3(3)
C(1')-P(1)-Si(1')	91.2(15)	C(2')-N(1)-Si(1)	114(2)	C(17)-Si(2)-C(16)	109.3(3)
C(1)-P(1)-Si(1')	94.6(8)	C(2)-N(1)-Si(1)	114.5(9)	N(2)-Si(2)-P(1)	41.03(17)
Si(1)-P(1)-Si(1')	23.4(4)	C(18)-N(1)-Si(1)	123.0(4)	N(3)-Si(2)-P(1)	41.11(17)

C(17)-Si(2)-P(1)	122.6(3)	C(1')-C(2')-C(3')	106.9(14)	C(10)-C(8)-C(11)	105.5(8)
C(16)-Si(2)-P(1)	128.1(2)	C(2')-C(3')-C(4')	107(3)	C(10')-C(8)-C(11)	83.1(15)
C(8)-N(2)-P(1)	130.4(4)	C(2')-C(3')-C(7')	101(2)	C(9')-C(8)-C(11)	142.7(14)
C(8)-N(2)-Si(2)	132.9(4)	C(4')-C(3')-C(7')	100.8(15)	N(3)-C(12)-C(15)	112.7(5)
P(1)-N(2)-Si(2)	96.5(3)	C(3')-C(4')-C(5')	102.8(14)	N(3)-C(12)-C(13)	109.4(6)
C(12)-N(3)-P(1)	130.5(4)	C(6')-C(5')-C(4')	103.0(14)	C(15)-C(12)-C(13)	110.9(7)
C(12)-N(3)-Si(2)	132.3(4)	C(5')-C(6')-C(1')	110(2)	N(3)-C(12)-C(14)	107.7(6)
P(1)-N(3)-Si(2)	96.1(3)	C(5')-C(6')-C(7')	99.5(14)	C(15)-C(12)-C(14)	110.1(7)
C(2)-C(1)-C(6)	105.3(7)	C(1')-C(6')-C(7')	99.8(17)	C(13)-C(12)-C(14)	105.8(6)
C(2)-C(1)-P(1)	114.1(12)	C(3')-C(7')-C(6')	92.5(13)	C(23)-C(18)-C(19)	121.7(5)
C(6)-C(1)-P(1)	140.3(12)	N(2)-C(8)-C(11')	113.6(15)	C(23)-C(18)-N(1)	118.5(6)
C(1)-C(2)-N(1)	124.8(14)	N(2)-C(8)-C(9)	111.3(7)	C(19)-C(18)-N(1)	119.8(6)
C(1)-C(2)-C(3)	107.8(8)	C(11')-C(8)-C(9)	74.1(14)	C(20)-C(19)-C(18)	116.3(7)
N(1)-C(2)-C(3)	127.4(15)	N(2)-C(8)-C(10)	113.1(8)	C(20)-C(19)-C(24)	120.9(6)
C(2)-C(3)-C(4)	106.7(16)	C(11')-C(8)-C(10)	126.0(16)	C(18)-C(19)-C(24)	122.8(5)
C(2)-C(3)-C(7)	99.8(11)	C(9)-C(8)-C(10)	111.5(9)	C(21)-C(20)-C(19)	123.5(7)
C(4)-C(3)-C(7)	101.3(9)	N(2)-C(8)-C(10')	112.3(19)	C(20)-C(21)-C(22)	120.2(6)
C(3)-C(4)-C(5)	103.6(9)	C(11')-C(8)-C(10')	110.0(18)	C(21)-C(22)-C(23)	119.2(7)
C(6)-C(5)-C(4)	102.6(9)	C(9)-C(8)-C(10')	129(2)	C(18)-C(23)-C(22)	119.1(6)
C(5)-C(6)-C(1)	108.0(13)	C(10)-C(8)-C(10')	24.4(14)	C(18)-C(23)-C(27)	122.5(6)
C(5)-C(6)-C(7)	100.8(8)	N(2)-C(8)-C(9')	100.9(14)	C(22)-C(23)-C(27)	118.5(7)
C(1)-C(6)-C(7)	100.5(10)	C(11')-C(8)-C(9')	112.3(16)	C(19)-C(24)-C(26)	111.0(5)
C(3)-C(7)-C(6)	92.5(8)	C(9)-C(8)-C(9')	38.8(11)	C(19)-C(24)-C(25)	110.1(6)
C(2')-C(1')-C(6')	106.4(13)	C(10)-C(8)-C(9')	83.4(14)	C(26)-C(24)-C(25)	110.3(6)
C(2')-C(1')-P(1)	118(3)	C(10')-C(8)-C(9')	107.2(17)	C(28)-C(27)-C(23)	112.7(7)
C(6')-C(1')-P(1)	135(3)	N(2)-C(8)-C(11)	108.1(7)	C(28)-C(27)-C(29)	110.6(7)
N(1)-C(2')-C(1')	123(3)	C(11')-C(8)-C(11)	33.8(13)	C(23)-C(27)-C(29)	110.7(6)
N(1)-C(2')-C(3')	130(3)	C(9)-C(8)-C(11)	107.0(7)		

	<p>Composé 16</p> <p>Crystal system : Monoclinic</p> <p>Space group : P2(1)/n</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>a = 11.3391(3) Å $\alpha = 90^\circ$</p> <p>b = 19.6218(5) Å $\beta = 95.2230(10)^\circ$</p> <p>c = 16.9056(4) Å $\gamma = 90^\circ$</p> <p>Volume: 3745.77(16) Å³</p> <p>Density (calculated): 1.225 Mg/m³</p> <p>Absorption coefficient : 0.812 mm⁻¹</p> <p>Crystal size: 0.26 x 0.20 x 0.05 mm³</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 25.00°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F²</p> <p>Final R indices [I > 2sigma(I)]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C32 H58 N3 P Si2 Sn</p> <p>690.65</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 Å</p> <p>4</p> <p>1456</p> <p>5.12 to 28.28°</p> <p>-14 ≤ h ≤ 15, -25 ≤ k ≤ 24, -22 ≤ l ≤ 20</p> <p>37986</p> <p>8695 [R(int) = 0.0587]</p> <p>99.0 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>1.000000 and 0.772354</p> <p>Full-matrix least-squares on F²</p> <p>8695 / 264 / 431</p> <p>1.017</p> <p>R1 = 0.0408, wR2 = 0.0756</p> <p>R1 = 0.0779, wR2 = 0.0870</p> <p>0.639 and -0.315 e.Å⁻³</p>

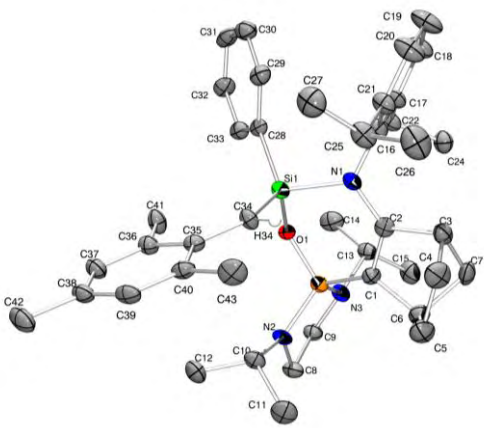
Longueur de liaisons (Å)

Si(1)-N(1)	1.848(2)	P(1)-C(1')	1.723(12)	C(10)-C(12)	1.523(4)
Si(1)-P(1)	2.3052(10)	P(1)-C(1)	1.728(5)	C(10)-C(11)	1.524(4)
Si(1)-Sn(1)	2.6120(8)	C(7)-C(6)	1.544(6)	C(10)-C(13)	1.534(4)
Si(2)-N(2)	1.738(2)	C(7)-C(3)	1.550(7)	C(14)-C(16)	1.519(4)
Si(2)-N(3)	1.743(2)	C(1)-C(2)	1.384(6)	C(14)-C(15)	1.525(4)
Si(2)-C(8)	1.853(3)	C(1)-C(6)	1.531(6)	C(14)-C(17)	1.531(4)
Si(2)-C(9)	1.856(3)	C(2)-C(3)	1.511(6)	C(18)-C(19)	1.400(4)
Si(2)-P(1)	2.5491(9)	C(3)-C(4)	1.554(8)	C(18)-C(23)	1.412(4)
Sn(1)-C(32)	2.159(3)	C(4)-C(5)	1.558(6)	C(19)-C(20)	1.393(4)
Sn(1)-C(30)	2.167(4)	C(5)-C(6)	1.544(6)	C(19)-C(24)	1.522(4)
Sn(1)-C(31)	2.173(3)	C(7')-C(6')	1.524(14)	C(20)-C(21)	1.375(4)
N(1)-C(2)	1.344(7)	C(7')-C(3')	1.555(18)	C(21)-C(22)	1.368(4)
N(1)-C(2')	1.38(2)	C(1')-C(2')	1.385(15)	C(22)-C(23)	1.401(4)
N(1)-C(18)	1.448(3)	C(1')-C(6')	1.530(14)	C(23)-C(27)	1.515(4)
N(2)-C(10)	1.479(4)	C(2')-C(3')	1.512(15)	C(24)-C(26)	1.532(4)
N(2)-P(1)	1.694(2)	C(3')-C(4')	1.54(2)	C(24)-C(25)	1.532(4)
N(3)-C(14)	1.485(3)	C(4')-C(5')	1.561(14)	C(27)-C(28)	1.528(4)
N(3)-P(1)	1.696(2)	C(5')-C(6')	1.543(14)	C(27)-C(29)	1.532(4)

Angles (°)

N(1)-Si(1)-P(1)	88.80(7)	C(32)-Sn(1)-Si(1)	107.37(10)	N(2)-P(1)-C(1')	109.2(9)
N(1)-Si(1)-Sn(1)	112.76(7)	C(30)-Sn(1)-Si(1)	103.46(11)	N(3)-P(1)-C(1')	120.3(9)
P(1)-Si(1)-Sn(1)	105.00(3)	C(31)-Sn(1)-Si(1)	132.08(11)	N(2)-P(1)-C(1)	119.3(3)
N(2)-Si(2)-N(3)	82.79(10)	C(2)-N(1)-C(2')	10(3)	N(3)-P(1)-C(1)	112.2(3)
N(2)-Si(2)-C(8)	115.87(14)	C(2)-N(1)-C(18)	120.2(3)	C(1')-P(1)-C(1)	12.2(12)
N(3)-Si(2)-C(8)	116.48(14)	C(2')-N(1)-C(18)	120.6(10)	N(2)-P(1)-Si(1)	114.89(8)
N(2)-Si(2)-C(9)	115.23(15)	C(2)-N(1)-Si(1)	115.9(3)	N(3)-P(1)-Si(1)	134.22(9)
N(3)-Si(2)-C(9)	115.53(14)	C(2')-N(1)-Si(1)	112.1(10)	C(1')-P(1)-Si(1)	92.4(8)
C(8)-Si(2)-C(9)	109.14(16)	C(18)-N(1)-Si(1)	121.70(16)	C(1)-P(1)-Si(1)	93.5(3)
N(2)-Si(2)-P(1)	41.39(7)	C(10)-N(2)-P(1)	130.26(18)	N(2)-P(1)-Si(2)	42.70(8)
N(3)-Si(2)-P(1)	41.47(7)	C(10)-N(2)-Si(2)	132.11(18)	N(3)-P(1)-Si(2)	42.89(8)
C(8)-Si(2)-P(1)	127.96(12)	P(1)-N(2)-Si(2)	95.91(11)	C(1')-P(1)-Si(2)	126.5(8)
C(9)-Si(2)-P(1)	122.90(11)	C(14)-N(3)-P(1)	130.13(17)	C(1)-P(1)-Si(2)	128.2(3)
C(32)-Sn(1)-C(30)	103.91(16)	C(14)-N(3)-Si(2)	134.23(17)	Si(1)-P(1)-Si(2)	137.64(4)
C(32)-Sn(1)-C(31)	102.77(13)	P(1)-N(3)-Si(2)	95.64(12)	C(6)-C(7)-C(3)	93.7(4)
C(30)-Sn(1)-C(31)	104.35(15)	N(2)-P(1)-N(3)	85.51(11)	C(2)-C(1)-C(6)	106.4(4)

C(2)-C(1)-P(1)	116.7(5)	C(2')-C(3')-C(4')	108(2)	C(19)-C(18)-C(23)	121.5(2)
C(6)-C(1)-P(1)	136.9(5)	C(2')-C(3')-C(7')	98.2(16)	C(19)-C(18)-N(1)	120.4(2)
N(1)-C(2)-C(1)	123.1(5)	C(4')-C(3')-C(7')	101.5(13)	C(23)-C(18)-N(1)	118.1(2)
N(1)-C(2)-C(3)	130.0(5)	C(3')-C(4')-C(5')	103.7(11)	C(20)-C(19)-C(18)	117.8(3)
C(1)-C(2)-C(3)	106.9(4)	C(6')-C(5')-C(4')	102.0(11)	C(20)-C(19)-C(24)	119.5(3)
C(2)-C(3)-C(7)	99.2(5)	C(7')-C(6')-C(1')	98.9(11)	C(18)-C(19)-C(24)	122.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)	107.9(6)	C(7')-C(6')-C(5')	102.0(10)	C(21)-C(20)-C(19)	121.5(3)
C(7)-C(3)-C(4)	100.4(4)	C(1')-C(6')-C(5')	108.6(14)	C(22)-C(21)-C(20)	120.3(3)
C(3)-C(4)-C(5)	103.7(4)	N(2)-C(10)-C(12)	111.3(2)	C(21)-C(22)-C(23)	121.2(3)
C(6)-C(5)-C(4)	102.3(4)	N(2)-C(10)-C(11)	110.7(2)	C(22)-C(23)-C(18)	117.6(3)
C(1)-C(6)-C(5)	108.6(5)	C(12)-C(10)-C(11)	109.1(3)	C(22)-C(23)-C(27)	120.7(3)
C(1)-C(6)-C(7)	99.8(4)	N(2)-C(10)-C(13)	107.1(2)	C(18)-C(23)-C(27)	121.7(2)
C(5)-C(6)-C(7)	100.4(4)	C(12)-C(10)-C(13)	109.2(3)	C(19)-C(24)-C(26)	112.1(3)
C(6')-C(7')-C(3')	93.8(11)	C(11)-C(10)-C(13)	109.3(3)	C(19)-C(24)-C(25)	111.0(2)
C(2')-C(1')-C(6')	106.3(11)	N(3)-C(14)-C(16)	109.0(3)	C(26)-C(24)-C(25)	110.5(3)
C(2')-C(1')-P(1)	114.9(15)	N(3)-C(14)-C(15)	111.2(2)	C(23)-C(27)-C(28)	111.0(3)
C(6')-C(1')-P(1)	138.3(15)	C(16)-C(14)-C(15)	109.3(3)	C(23)-C(27)-C(29)	112.7(3)
N(1)-C(2')-C(1')	124.4(17)	N(3)-C(14)-C(17)	108.6(2)	C(28)-C(27)-C(29)	110.1(3)
N(1)-C(2')-C(3')	129.0(17)	C(16)-C(14)-C(17)	109.9(3)		
C(1')-C(2')-C(3')	106.6(13)	C(15)-C(14)-C(17)	108.7(3)		

	<p>Composé 18</p> <p>Crystal system : Monoclinic</p> <p>Space group : P2(1)/c</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 11.4815(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$.</p> <p>$b = 19.0392(12) \text{ \AA}$ $\beta = 98.605(4)^\circ$.</p> <p>$c = 18.8348(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$.</p> <p>Volume: $4070.9(4) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.132 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient : 0.132 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.20 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to $\theta = 23.26^\circ$</p> <p>Absorption correction</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C₄₃ H₆₀ N₃ O P Si</p> <p>694.00</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>4</p> <p>1504</p> <p>5.11 to 23.26°.</p> <p>$-11 \leq h \leq 12, -21 \leq k \leq 21, -20 \leq l \leq 20$</p> <p>49686</p> <p>5754 [$R(\text{int}) = 0.2070$]</p> <p>98.5 %</p> <p>None</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>5754 / 0 / 453</p> <p>0.925</p> <p>$R1 = 0.0565, wR2 = 0.1081$</p> <p>$R1 = 0.1625, wR2 = 0.1433$</p> <p>0.304 and $-0.322 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

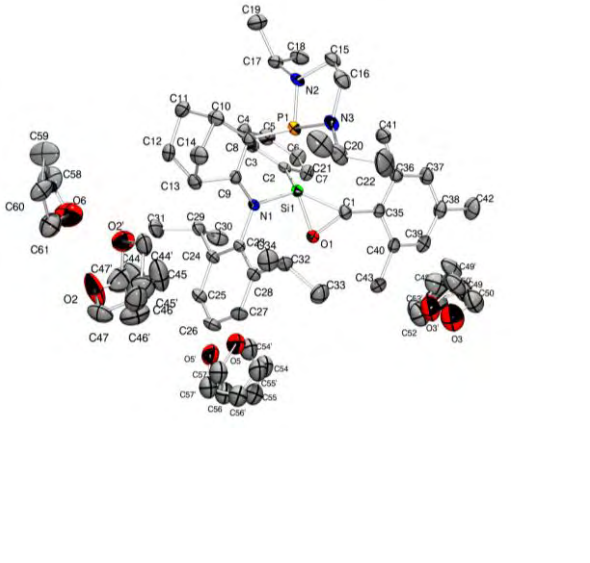
Longueur de liaisons (Å)

P(1)-O(1)	1.549(3)	C(4)-C(5)	1.528(6)	C(25)-C(26)	1.548(6)
P(1)-N(2)	1.629(3)	C(5)-C(6)	1.556(6)	C(28)-C(29)	1.399(5)
P(1)-N(3)	1.637(3)	C(6)-C(7)	1.550(6)	C(28)-C(33)	1.416(5)
P(1)-C(1)	1.719(4)	C(8)-C(9)	1.529(5)	C(29)-C(30)	1.377(6)
Si(1)-O(1)	1.729(3)	C(10)-C(12)	1.524(6)	C(30)-C(31)	1.391(6)
Si(1)-C(34)	1.755(4)	C(10)-C(11)	1.535(5)	C(31)-C(32)	1.373(6)
Si(1)-N(1)	1.798(3)	C(13)-C(15)	1.522(5)	C(32)-C(33)	1.379(5)
Si(1)-C(28)	1.869(4)	C(13)-C(14)	1.523(6)	C(34)-C(35)	1.450(5)
N(1)-C(2)	1.373(5)	C(16)-C(17)	1.402(5)	C(35)-C(36)	1.424(6)
N(1)-C(16)	1.449(5)	C(16)-C(21)	1.417(5)	C(35)-C(40)	1.430(5)
N(2)-C(8)	1.477(5)	C(17)-C(18)	1.390(6)	C(36)-C(37)	1.390(5)
N(2)-C(10)	1.483(5)	C(17)-C(22)	1.518(5)	C(36)-C(41)	1.518(5)
N(3)-C(9)	1.458(5)	C(18)-C(19)	1.376(6)	C(37)-C(38)	1.387(6)
N(3)-C(13)	1.479(5)	C(19)-C(20)	1.386(6)	C(38)-C(39)	1.381(6)
C(1)-C(2)	1.371(5)	C(20)-C(21)	1.382(6)	C(38)-C(42)	1.519(6)
C(1)-C(6)	1.528(5)	C(21)-C(25)	1.530(6)	C(39)-C(40)	1.390(6)
C(2)-C(3)	1.522(6)	C(22)-C(24)	1.534(5)	C(40)-C(43)	1.504(6)
C(3)-C(7)	1.536(6)	C(22)-C(23)	1.543(5)		
C(3)-C(4)	1.561(6)	C(25)-C(27)	1.523(6)		

Angles (°)

O(1)-P(1)-N(2)	112.98(17)	C(8)-N(2)-C(10)	121.3(3)	C(7)-C(3)-C(4)	100.3(4)
O(1)-P(1)-N(3)	113.07(16)	C(8)-N(2)-P(1)	112.2(3)	C(5)-C(4)-C(3)	103.8(4)
N(2)-P(1)-N(3)	95.31(18)	C(10)-N(2)-P(1)	123.4(3)	C(4)-C(5)-C(6)	103.1(4)
O(1)-P(1)-C(1)	103.21(18)	C(9)-N(3)-C(13)	122.7(3)	C(1)-C(6)-C(7)	99.6(3)
N(2)-P(1)-C(1)	121.28(19)	C(9)-N(3)-P(1)	112.7(3)	C(1)-C(6)-C(5)	107.4(4)
N(3)-P(1)-C(1)	111.32(19)	C(13)-N(3)-P(1)	119.7(3)	C(7)-C(6)-C(5)	100.1(4)
O(1)-Si(1)-C(34)	115.86(16)	P(1)-O(1)-Si(1)	127.14(16)	C(3)-C(7)-C(6)	93.9(4)
O(1)-Si(1)-N(1)	99.06(15)	C(2)-C(1)-C(6)	106.8(4)	N(2)-C(8)-C(9)	105.0(3)
C(34)-Si(1)-N(1)	105.87(18)	C(2)-C(1)-P(1)	125.1(3)	N(3)-C(9)-C(8)	104.7(3)
O(1)-Si(1)-C(28)	99.26(17)	C(6)-C(1)-P(1)	127.1(3)	N(2)-C(10)-C(12)	110.8(4)
C(34)-Si(1)-C(28)	126.32(19)	C(1)-C(2)-N(1)	128.5(4)	N(2)-C(10)-C(11)	111.2(4)
N(1)-Si(1)-C(28)	107.09(18)	C(1)-C(2)-C(3)	107.0(4)	C(12)-C(10)-C(11)	111.1(4)
C(2)-N(1)-C(16)	118.7(3)	N(1)-C(2)-C(3)	124.3(4)	N(3)-C(13)-C(15)	110.5(4)
C(2)-N(1)-Si(1)	116.7(3)	C(2)-C(3)-C(7)	100.7(4)	N(3)-C(13)-C(14)	111.8(4)
C(16)-N(1)-Si(1)	124.1(3)	C(2)-C(3)-C(4)	105.0(4)	C(15)-C(13)-C(14)	111.5(4)

C(17)-C(16)-C(21)	120.2(4)	C(24)-C(22)-C(23)	109.9(3)	C(36)-C(35)-C(34)	123.9(4)
C(17)-C(16)-N(1)	119.4(4)	C(27)-C(25)-C(21)	111.1(4)	C(40)-C(35)-C(34)	120.8(4)
C(21)-C(16)-N(1)	120.4(4)	C(27)-C(25)-C(26)	110.1(4)	C(37)-C(36)-C(35)	121.8(4)
C(18)-C(17)-C(16)	118.9(4)	C(21)-C(25)-C(26)	110.9(4)	C(37)-C(36)-C(41)	119.3(4)
C(18)-C(17)-C(22)	118.7(4)	C(29)-C(28)-C(33)	115.4(4)	C(35)-C(36)-C(41)	119.0(4)
C(16)-C(17)-C(22)	122.4(4)	C(29)-C(28)-Si(1)	122.4(3)	C(38)-C(37)-C(36)	122.3(4)
C(19)-C(18)-C(17)	121.5(4)	C(33)-C(28)-Si(1)	122.1(3)	C(39)-C(38)-C(37)	116.6(4)
C(18)-C(19)-C(20)	119.3(5)	C(30)-C(29)-C(28)	122.7(4)	C(39)-C(38)-C(42)	122.5(4)
C(21)-C(20)-C(19)	121.7(5)	C(29)-C(30)-C(31)	120.5(5)	C(37)-C(38)-C(42)	121.0(5)
C(20)-C(21)-C(16)	118.4(4)	C(32)-C(31)-C(30)	118.3(4)	C(38)-C(39)-C(40)	123.4(4)
C(20)-C(21)-C(25)	119.1(4)	C(31)-C(32)-C(33)	121.5(5)	C(39)-C(40)-C(35)	120.7(4)
C(16)-C(21)-C(25)	122.5(4)	C(32)-C(33)-C(28)	121.6(4)	C(39)-C(40)-C(43)	119.7(4)
C(17)-C(22)-C(24)	111.9(4)	C(35)-C(34)-Si(1)	138.4(3)	C(35)-C(40)-C(43)	119.6(4)
C(17)-C(22)-C(23)	112.8(4)	C(36)-C(35)-C(40)	115.3(4)		

	<p>Composé 19</p> <p>Crystal system : Monoclinic</p> <p>Space group : P2(1)/c</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 18.6639(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$</p> <p>$b = 12.3517(4) \text{ \AA}$ $\beta = 105.382(2)^\circ$</p> <p>$c = 25.1570(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$</p> <p>Volume: $5591.7(3) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.124 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient : 0.117 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.30 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to $\theta = 24.71^\circ$</p> <p>Absorption correction</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C₅₇ H₈₈ N₃ O_{4.50} P Si</p> <p>946.36</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>4</p> <p>2064</p> <p>5.10 to 24.71°</p> <p>$-21 \leq h \leq 21, -14 \leq k \leq 14, -29 \leq l \leq 27$</p> <p>61178</p> <p>9435 [$R(\text{int}) = 0.1317$]</p> <p>99.0 %</p> <p>None</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>9435 / 518 / 771</p> <p>0.894</p> <p>$R1 = 0.0589, wR2 = 0.1269$</p> <p>$R1 = 0.1479, wR2 = 0.1533$</p> <p>0.261 and $-0.304 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

Longueur de liaisons (Å)

Si(1)-O(1)	1.687(2)	C(17)-C(18)	1.525(5)	C(44')-C(45')	1.413(19)
Si(1)-N(1)	1.816(3)	C(17)-C(19)	1.526(5)	C(45')-C(46')	1.551(16)
Si(1)-C(1)	1.850(3)	C(20)-C(21)	1.529(6)	C(46')-C(47')	1.47(2)
Si(1)-C(2)	1.875(3)	C(20)-C(22)	1.539(6)	C(47')-O(2')	1.360(16)
Si(1)-P(1)	2.4905(13)	C(23)-C(24)	1.393(4)	C(48)-C(49)	1.288(17)
O(1)-C(1)	1.512(4)	C(23)-C(28)	1.410(4)	C(48)-C(52)	1.486(17)
P(1)-N(2)	1.680(3)	C(24)-C(25)	1.402(5)	C(49)-C(50)	1.161(15)
P(1)-N(3)	1.681(3)	C(24)-C(29)	1.518(5)	C(50)-O(3)	1.334(16)
P(1)-C(8)	1.729(3)	C(25)-C(26)	1.387(5)	O(3)-C(52)	1.699(17)
N(1)-C(9)	1.374(4)	C(26)-C(27)	1.373(5)	C(48')-C(49')	1.299(12)
N(1)-C(23)	1.460(4)	C(27)-C(28)	1.396(5)	C(48')-C(52')	1.447(13)
N(2)-C(15)	1.458(4)	C(28)-C(32)	1.516(5)	C(49')-C(50')	1.254(10)
N(2)-C(17)	1.469(4)	C(29)-C(31)	1.535(5)	C(50')-O(3')	1.426(11)
N(3)-C(20)	1.461(4)	C(29)-C(30)	1.538(5)	O(3')-C(52')	1.654(13)
N(3)-C(16)	1.467(4)	C(32)-C(34)	1.527(5)	O(5)-C(57)	1.521(17)
C(1)-C(35)	1.507(4)	C(32)-C(33)	1.527(5)	O(5)-C(54)	1.840(16)
C(2)-C(3)	1.399(4)	C(35)-C(36)	1.401(4)	C(54)-C(55)	1.293(17)
C(2)-C(7)	1.400(4)	C(35)-C(40)	1.405(4)	C(55)-C(56)	1.322(17)
C(3)-C(4)	1.390(4)	C(36)-C(37)	1.401(5)	C(56)-C(57)	1.495(16)
C(4)-C(5)	1.378(5)	C(36)-C(41)	1.509(5)	O(5')-C(57')	1.421(15)
C(5)-C(6)	1.383(5)	C(37)-C(38)	1.379(5)	O(5')-C(54')	1.780(15)
C(6)-C(7)	1.377(5)	C(38)-C(39)	1.385(5)	C(54')-C(55')	1.373(17)
C(8)-C(9)	1.375(4)	C(38)-C(42)	1.513(5)	C(55')-C(56')	1.397(16)
C(8)-C(10)	1.524(4)	C(39)-C(40)	1.391(5)	C(56')-C(57')	1.427(15)
C(9)-C(13)	1.523(5)	C(40)-C(43)	1.519(5)	O(6)-C(61)	1.338(15)
C(10)-C(14)	1.528(5)	C(44)-C(45)	1.39(2)	O(6)-C(58)	1.36(2)
C(10)-C(11)	1.547(5)	C(44)-O(2)	1.464(18)	C(58)-C(59)	1.491(14)
C(11)-C(12)	1.548(5)	C(45)-C(46)	1.541(18)	C(59)-C(60)	1.63(3)
C(12)-C(13)	1.559(5)	C(46)-C(47)	1.46(2)	C(60)-C(61)	1.481(13)
C(13)-C(14)	1.546(5)	C(47)-O(2)	1.347(13)		
C(15)-C(16)	1.510(5)	C(44')-O(2')	1.385(9)		

Angles (°)

O(1)-Si(1)-N(1)	98.06(12)	O(1)-Si(1)-C(2)	106.48(14)	O(1)-Si(1)-P(1)	153.25(9)
O(1)-Si(1)-C(1)	50.37(12)	N(1)-Si(1)-C(2)	110.11(13)	N(1)-Si(1)-P(1)	84.44(9)
N(1)-Si(1)-C(1)	127.15(14)	C(1)-Si(1)-C(2)	118.56(16)	C(1)-Si(1)-P(1)	107.42(11)

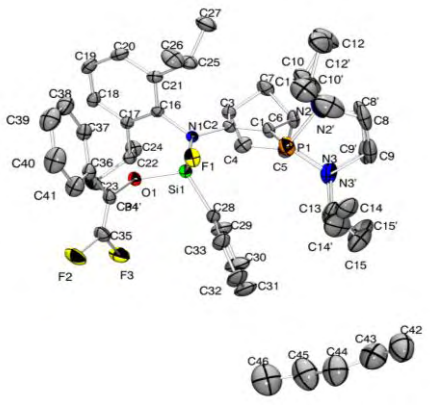
C(2)-Si(1)-P(1)	97.45(11)	C(11)-C(12)-C(13)	103.9(3)	C(37)-C(38)-C(39)	117.5(4)
C(1)-O(1)-Si(1)	70.42(16)	C(9)-C(13)-C(14)	99.9(3)	C(37)-C(38)-C(42)	120.6(4)
N(2)-P(1)-N(3)	91.78(15)	C(9)-C(13)-C(12)	105.1(3)	C(39)-C(38)-C(42)	122.0(4)
N(2)-P(1)-C(8)	110.57(16)	C(14)-C(13)-C(12)	100.0(3)	C(38)-C(39)-C(40)	122.2(4)
N(3)-P(1)-C(8)	116.51(15)	C(10)-C(14)-C(13)	94.3(3)	C(39)-C(40)-C(35)	119.8(3)
N(2)-P(1)-Si(1)	131.61(11)	N(2)-C(15)-C(16)	104.8(3)	C(39)-C(40)-C(43)	118.9(3)
N(3)-P(1)-Si(1)	113.92(11)	N(3)-C(16)-C(15)	103.7(3)	C(35)-C(40)-C(43)	121.4(3)
C(8)-P(1)-Si(1)	94.21(12)	N(2)-C(17)-C(18)	111.9(3)	C(45)-C(44)-O(2)	106.1(14)
C(9)-N(1)-C(23)	118.1(2)	N(2)-C(17)-C(19)	110.8(3)	C(44)-C(45)-C(46)	109.0(14)
C(9)-N(1)-Si(1)	119.7(2)	C(18)-C(17)-C(19)	111.9(3)	C(47)-C(46)-C(45)	99.1(14)
C(23)-N(1)-Si(1)	121.8(2)	N(3)-C(20)-C(21)	112.7(4)	O(2)-C(47)-C(46)	111.6(11)
C(15)-N(2)-C(17)	119.8(3)	N(3)-C(20)-C(22)	110.0(4)	C(47)-O(2)-C(44)	104.6(12)
C(15)-N(2)-P(1)	112.7(2)	C(21)-C(20)-C(22)	112.3(4)	O(2')-C(44')-C(45')	105.5(9)
C(17)-N(2)-P(1)	125.0(2)	C(24)-C(23)-C(28)	121.4(3)	C(44')-C(45')-C(46')	108.4(11)
C(20)-N(3)-C(16)	120.2(3)	C(24)-C(23)-N(1)	120.5(3)	C(47')-C(46')-C(45')	97.7(11)
C(20)-N(3)-P(1)	120.6(2)	C(28)-C(23)-N(1)	118.0(3)	O(2')-C(47')-C(46')	112.7(11)
C(16)-N(3)-P(1)	112.9(2)	C(23)-C(24)-C(25)	118.1(3)	C(47')-O(2')-C(44')	109.6(8)
C(35)-C(1)-O(1)	114.5(3)	C(23)-C(24)-C(29)	122.9(3)	C(49)-C(48)-C(52)	108.2(15)
C(35)-C(1)-Si(1)	132.1(2)	C(25)-C(24)-C(29)	119.0(3)	C(50)-C(49)-C(48)	119.3(18)
O(1)-C(1)-Si(1)	59.22(14)	C(26)-C(25)-C(24)	121.4(4)	C(49)-C(50)-O(3)	113.0(16)
C(3)-C(2)-C(7)	116.7(3)	C(27)-C(26)-C(25)	119.4(4)	C(50)-O(3)-C(52)	103.1(12)
C(3)-C(2)-Si(1)	122.2(3)	C(26)-C(27)-C(28)	121.8(3)	C(48)-C(52)-O(3)	93.6(12)
C(7)-C(2)-Si(1)	121.1(3)	C(27)-C(28)-C(23)	117.9(3)	C(49')-C(48')-C(52')	111.7(12)
C(4)-C(3)-C(2)	121.6(3)	C(27)-C(28)-C(32)	119.4(3)	C(50')-C(49')-C(48')	113.3(10)
C(5)-C(4)-C(3)	120.2(3)	C(23)-C(28)-C(32)	122.7(3)	C(49')-C(50')-O(3')	109.1(9)
C(4)-C(5)-C(6)	119.3(3)	C(24)-C(29)-C(31)	112.9(3)	C(50')-O(3')-C(52')	102.4(8)
C(7)-C(6)-C(5)	120.4(4)	C(24)-C(29)-C(30)	110.2(3)	C(48')-C(52')-O(3')	96.8(9)
C(6)-C(7)-C(2)	121.8(3)	C(31)-C(29)-C(30)	111.0(3)	C(57)-O(5)-C(54)	94.5(10)
C(9)-C(8)-C(10)	106.4(3)	C(28)-C(32)-C(34)	112.0(3)	C(55)-C(54)-O(5)	98.8(11)
C(9)-C(8)-P(1)	113.9(2)	C(28)-C(32)-C(33)	112.3(3)	C(54)-C(55)-C(56)	108.8(16)
C(10)-C(8)-P(1)	139.7(3)	C(34)-C(32)-C(33)	110.3(3)	C(55)-C(56)-C(57)	100.4(16)
N(1)-C(9)-C(8)	126.7(3)	C(36)-C(35)-C(40)	118.8(3)	C(56)-C(57)-O(5)	98.9(13)
N(1)-C(9)-C(13)	126.1(3)	C(36)-C(35)-C(1)	121.7(3)	C(57')-O(5')-C(54')	102.9(10)
C(8)-C(9)-C(13)	107.1(3)	C(40)-C(35)-C(1)	119.5(3)	C(55')-C(54')-O(5')	92.5(11)
C(8)-C(10)-C(14)	100.6(3)	C(35)-C(36)-C(37)	119.2(3)	C(54')-C(55')-C(56')	109.8(14)
C(8)-C(10)-C(11)	106.8(3)	C(35)-C(36)-C(41)	122.1(3)	C(55')-C(56')-C(57')	112.9(14)
C(14)-C(10)-C(11)	101.2(3)	C(37)-C(36)-C(41)	118.7(3)	O(5')-C(57')-C(56')	103.1(13)
C(10)-C(11)-C(12)	102.3(3)	C(38)-C(37)-C(36)	122.5(4)	C(61)-O(6)-C(58)	99.0(18)

O(6)-C(58)-C(59) 112.1(18)

C(58)-C(59)-C(60) 98.3(12)

C(61)-C(60)-C(59) 97.7(11)

O(6)-C(61)-C(60) 115.5(17)

	<p>Composé 20</p> <p>Crystal system : Triclinic</p> <p>Space group : P-1</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 9.7245(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.6100(10)^\circ$</p> <p>$b = 12.1720(3) \text{ \AA}$ $\beta = 95.0290(10)^\circ$</p> <p>$c = 18.8411(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 103.6600(10)^\circ$</p> <p>Volume: $2157.60(8) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.164 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient: 0.139 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.60 \times 0.40 \times 0.05 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 28.28°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>$\text{C}_{43.50} \text{H}_{59} \text{F}_3 \text{N}_3 \text{O} \text{P} \text{Si}$</p> <p>756.00</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>2</p> <p>810</p> <p>5.10 to 28.28°</p> <p>$-12 \leq h \leq 12$, $-16 \leq k \leq 16$, $-25 \leq l \leq 24$</p> <p>37041</p> <p>10613 [$R(\text{int}) = 0.0327$]</p> <p>99.1 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9931 and 0.9211</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>10613 / 395 / 600</p> <p>1.027</p> <p>$R_1 = 0.0517$, $wR_2 = 0.1339$</p> <p>$R_1 = 0.0803$, $wR_2 = 0.1522$</p> <p>0.731 and $-0.237 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

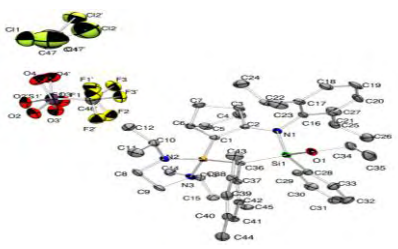
Longueur de liaisons (Å)

C(1)-C(2)	1.353(2)	C(13')-C(14')	1.514(12)	C(21)-C(25)	1.520(3)
C(1)-C(6)	1.534(3)	C(13')-C(15')	1.526(13)	C(22)-C(24)	1.532(3)
C(1)-P(1)	1.794(3)	Si(1)-F(1)	1.5888(12)	C(22)-C(23)	1.538(3)
C(1)-P(1')	1.840(7)	Si(1)-O(1)	1.6480(13)	C(25)-C(26)	1.532(3)
P(1)-N(2)	1.715(7)	Si(1)-N(1)	1.7193(14)	C(25)-C(27)	1.535(3)
P(1)-N(3)	1.729(6)	Si(1)-C(28)	1.839(2)	C(28)-C(29)	1.388(3)
C(11)-C(10)	1.512(8)	O(1)-C(34)	1.381(2)	C(28)-C(33)	1.391(3)
C(12)-C(10)	1.521(7)	F(2)-C(35)	1.325(2)	C(29)-C(30)	1.387(3)
C(10)-N(2)	1.457(8)	F(3)-C(35)	1.322(3)	C(30)-C(31)	1.384(5)
N(2)-C(8)	1.470(9)	N(1)-C(2)	1.419(2)	C(31)-C(32)	1.353(5)
C(8)-C(9)	1.391(8)	N(1)-C(16)	1.464(2)	C(32)-C(33)	1.388(4)
C(9)-N(3)	1.489(8)	C(2)-C(3)	1.519(2)	C(34)-C(35)	1.320(3)
N(3)-C(13)	1.484(8)	C(3)-C(7)	1.522(3)	C(34)-C(36)	1.479(3)
C(13)-C(14)	1.515(7)	C(3)-C(4)	1.534(3)	C(36)-C(37)	1.390(3)
C(13)-C(15)	1.535(8)	C(4)-C(5)	1.519(3)	C(36)-C(41)	1.394(3)
P(1')-N(3')	1.687(12)	C(5)-C(6)	1.520(3)	C(37)-C(38)	1.383(3)
P(1')-N(2')	1.726(12)	C(6)-C(7)	1.580(3)	C(38)-C(39)	1.376(4)
C(11')-C(10')	1.521(12)	C(16)-C(21)	1.404(2)	C(39)-C(40)	1.384(4)
C(12')-C(10')	1.497(13)	C(16)-C(17)	1.409(2)	C(40)-C(41)	1.387(4)
C(10')-N(2')	1.471(13)	C(17)-C(18)	1.396(2)	C(42)-C(43)	1.273(12)
N(2')-C(8')	1.470(12)	C(17)-C(22)	1.523(3)	C(43)-C(44)	1.351(13)
C(8')-C(9')	1.475(12)	C(18)-C(19)	1.383(3)	C(44)-C(45)	1.361(13)
C(9')-N(3')	1.454(12)	C(19)-C(20)	1.373(3)	C(45)-C(46)	1.306(13)
N(3')-C(13')	1.437(12)	C(20)-C(21)	1.403(3)		

Angles (°)

C(2)-C(1)-C(6)	105.34(16)	N(2)-C(10)-C(12)	110.5(7)	N(3)-C(13)-C(14)	111.1(7)
C(2)-C(1)-P(1)	126.80(16)	C(11)-C(10)-C(12)	112.1(6)	N(3)-C(13)-C(15)	112.4(7)
C(6)-C(1)-P(1)	127.86(16)	C(10)-N(2)-C(8)	117.7(7)	C(14)-C(13)-C(15)	109.3(5)
C(2)-C(1)-P(1')	125.1(3)	C(10)-N(2)-P(1)	118.5(6)	N(3')-P(1')-N(2')	93.3(7)
C(6)-C(1)-P(1')	129.6(3)	C(8)-N(2)-P(1)	111.3(6)	N(3')-P(1')-C(1)	100.4(8)
P(1)-C(1)-P(1')	1.9(3)	C(9)-C(8)-N(2)	109.2(5)	N(2')-P(1')-C(1)	99.1(9)
N(2)-P(1)-N(3)	92.9(4)	C(8)-C(9)-N(3)	111.7(6)	N(2')-C(10')-C(12')	116.2(13)
N(2)-P(1)-C(1)	101.1(5)	C(13)-N(3)-C(9)	113.9(7)	N(2')-C(10')-C(11')	111.1(13)
N(3)-P(1)-C(1)	104.7(4)	C(13)-N(3)-P(1)	114.6(6)	C(12')-C(10')-C(11')	110.9(11)
N(2)-C(10)-C(11)	114.9(7)	C(9)-N(3)-P(1)	109.3(6)	C(8')-N(2')-C(10')	123.2(12)

C(8')-N(2')-P(1')	110.9(8)	C(7)-C(3)-C(4)	101.97(17)	C(29)-C(28)-C(33)	117.7(2)
C(10')-N(2')-P(1')	116.8(12)	C(5)-C(4)-C(3)	102.97(18)	C(29)-C(28)-Si(1)	123.05(15)
N(2')-C(8')-C(9')	110.8(9)	C(4)-C(5)-C(6)	104.12(18)	C(33)-C(28)-Si(1)	118.59(18)
N(3')-C(9')-C(8')	109.2(10)	C(5)-C(6)-C(1)	106.51(18)	C(30)-C(29)-C(28)	121.1(2)
C(13')-N(3')-C(9')	120.2(11)	C(5)-C(6)-C(7)	100.57(18)	C(31)-C(30)-C(29)	119.8(3)
C(13')-N(3')-P(1')	122.0(12)	C(1)-C(6)-C(7)	100.01(16)	C(32)-C(31)-C(30)	119.9(3)
C(9')-N(3')-P(1')	113.0(9)	C(3)-C(7)-C(6)	92.12(15)	C(31)-C(32)-C(33)	120.7(3)
N(3')-C(13')-C(14')	116.8(13)	C(21)-C(16)-C(17)	121.18(16)	C(32)-C(33)-C(28)	120.8(3)
N(3')-C(13')-C(15')	109.2(12)	C(21)-C(16)-N(1)	118.88(15)	C(35)-C(34)-O(1)	117.01(18)
C(14')-C(13')-C(15')	114.3(12)	C(17)-C(16)-N(1)	119.90(14)	C(35)-C(34)-C(36)	125.80(17)
F(1)-Si(1)-O(1)	103.42(6)	C(18)-C(17)-C(16)	117.89(17)	O(1)-C(34)-C(36)	116.93(16)
F(1)-Si(1)-N(1)	115.25(7)	C(18)-C(17)-C(22)	118.55(16)	C(34)-C(35)-F(3)	124.95(18)
O(1)-Si(1)-N(1)	101.53(6)	C(16)-C(17)-C(22)	123.56(15)	C(34)-C(35)-F(2)	125.3(2)
F(1)-Si(1)-C(28)	109.63(8)	C(19)-C(18)-C(17)	121.57(19)	F(3)-C(35)-F(2)	109.78(18)
O(1)-Si(1)-C(28)	109.42(8)	C(20)-C(19)-C(18)	119.80(19)	C(37)-C(36)-C(41)	118.6(2)
N(1)-Si(1)-C(28)	116.32(8)	C(19)-C(20)-C(21)	121.32(19)	C(37)-C(36)-C(34)	118.50(17)
C(34)-O(1)-Si(1)	125.48(11)	C(20)-C(21)-C(16)	118.17(18)	C(41)-C(36)-C(34)	122.9(2)
C(2)-N(1)-C(16)	115.39(13)	C(20)-C(21)-C(25)	119.18(18)	C(38)-C(37)-C(36)	120.9(2)
C(2)-N(1)-Si(1)	126.82(11)	C(16)-C(21)-C(25)	122.66(17)	C(39)-C(38)-C(37)	120.3(3)
C(16)-N(1)-Si(1)	117.01(10)	C(17)-C(22)-C(24)	111.41(16)	C(38)-C(39)-C(40)	119.5(3)
C(1)-C(2)-N(1)	130.63(15)	C(17)-C(22)-C(23)	111.78(17)	C(39)-C(40)-C(41)	120.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)	108.21(15)	C(24)-C(22)-C(23)	109.49(16)	C(40)-C(41)-C(36)	120.1(3)
N(1)-C(2)-C(3)	120.88(15)	C(21)-C(25)-C(26)	111.47(19)	C(42)-C(43)-C(44)	142.9(17)
C(2)-C(3)-C(7)	100.90(15)	C(21)-C(25)-C(27)	110.8(2)	C(43)-C(44)-C(45)	142(2)
C(2)-C(3)-C(4)	105.15(15)	C(26)-C(25)-C(27)	111.0(2)	C(46)-C(45)-C(44)	141.9(17)

	<p>Composé 21</p> <p>Crystal system : Monoclinic</p> <p>Space group : P2(1)/c</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>a = 19.8406(5) Å $\alpha = 90^\circ$.</p> <p>b = 15.2611(4) Å $\beta = 110.558(2)^\circ$.</p> <p>c = 17.5168(4) Å $\gamma = 90^\circ$.</p> <p>Volume: 4966.1(2) Å³</p> <p>Density (calculated): 1.280 Mg/m³</p> <p>Absorption coefficient : 0.285 mm⁻¹</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 24.71°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F²</p> <p>Final R indices [I > 2sigma(I)]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C47 H67 Cl2 F3 N3 O4 P S Si</p> <p>957.06</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 Å</p> <p>4</p> <p>2032</p> <p>5.14 to 24.71°.</p> <p>-22 ≤ h ≤ 23, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20</p> <p>51837</p> <p>8383 [R(int) = 0.1060]</p> <p>99.0 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9831 and 0.9453</p> <p>Full-matrix least-squares on F²</p> <p>8383 / 318 / 672</p> <p>1.032</p> <p>R1 = 0.0710, wR2 = 0.1849</p> <p>R1 = 0.1264, wR2 = 0.2232</p> <p>0.748 and -0.663 e.Å⁻³</p>

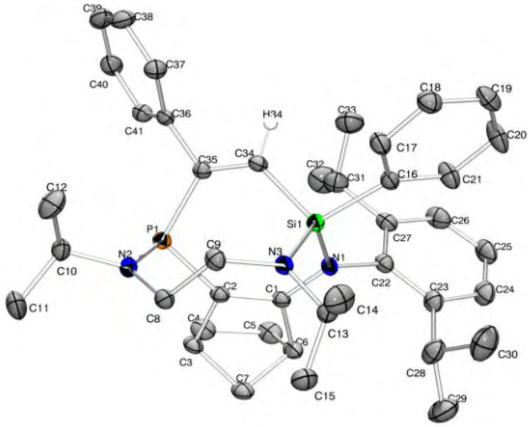
Longueur de liaisons (Å)

P(1)-N(3)	1.631(4)	C(13)-C(14)	1.516(6)	C(38)-C(39)	1.386(6)
P(1)-N(2)	1.650(3)	C(13)-C(15)	1.531(6)	C(38)-C(43)	1.504(6)
P(1)-C(1)	1.741(4)	C(16)-C(17)	1.411(6)	C(39)-C(40)	1.401(7)
P(1)-C(36)	1.824(4)	C(16)-C(21)	1.416(6)	C(40)-C(41)	1.364(7)
Si(1)-O(1)	1.625(3)	C(17)-C(18)	1.394(6)	C(40)-C(44)	1.517(6)
Si(1)-N(1)	1.778(3)	C(17)-C(22)	1.515(6)	C(41)-C(42)	1.404(6)
Si(1)-C(28)	1.854(5)	C(18)-C(19)	1.389(8)	C(42)-C(45)	1.500(6)
Si(1)-C(36)	1.886(4)	C(19)-C(20)	1.371(8)	C(46)-F(3)	1.320(12)
N(1)-C(2)	1.371(5)	C(20)-C(21)	1.410(7)	C(46)-F(1)	1.335(13)
N(1)-C(16)	1.455(5)	C(21)-C(25)	1.505(7)	C(46)-F(2)	1.372(13)
N(2)-C(8)	1.472(5)	C(22)-C(24)	1.531(7)	C(46)-S(1)	1.784(11)
N(2)-C(10)	1.476(6)	C(22)-C(23)	1.536(7)	S(1)-O(2)	1.391(11)
N(3)-C(13)	1.489(6)	C(25)-C(26)	1.537(7)	S(1)-O(3)	1.407(11)
N(3)-C(9)	1.494(5)	C(25)-C(27)	1.541(7)	S(1)-O(4)	1.499(11)
C(1)-C(2)	1.368(6)	C(28)-C(29)	1.397(6)	C(46')-F(3')	1.302(13)
C(1)-C(6)	1.532(6)	C(28)-C(33)	1.406(6)	C(46')-F(1')	1.340(13)
C(2)-C(3)	1.508(6)	C(29)-C(30)	1.389(7)	C(46')-F(2')	1.388(14)
C(3)-C(4)	1.550(7)	C(30)-C(31)	1.391(8)	C(46')-S(1')	1.787(11)
C(3)-C(7)	1.557(7)	C(31)-C(32)	1.372(8)	S(1')-O(3')	1.399(11)
C(4)-C(5)	1.539(7)	C(32)-C(33)	1.399(7)	S(1')-O(2')	1.401(11)
C(5)-C(6)	1.548(7)	O(1)-C(34)	1.447(5)	S(1')-O(4')	1.495(12)
C(6)-C(7)	1.537(6)	C(34)-C(35)	1.501(7)	C(47)-Cl(1)	1.63(2)
C(8)-C(9)	1.513(6)	C(36)-C(37)	1.535(6)	C(47)-Cl(2)	1.65(3)
C(10)-C(11)	1.532(7)	C(37)-C(42)	1.406(6)	C(47')-Cl(1')	1.618(18)
C(10)-C(12)	1.535(7)	C(37)-C(38)	1.436(6)	C(47')-Cl(2')	1.66(2)

Angles (°)

N(3)-P(1)-N(2)	95.56(17)	O(1)-Si(1)-C(36)	104.97(17)	C(13)-N(3)-C(9)	120.9(3)
N(3)-P(1)-C(1)	113.14(19)	N(1)-Si(1)-C(36)	102.64(17)	C(13)-N(3)-P(1)	126.0(3)
N(2)-P(1)-C(1)	116.73(19)	C(28)-Si(1)-C(36)	115.98(19)	C(9)-N(3)-P(1)	110.2(3)
N(3)-P(1)-C(36)	121.73(19)	C(2)-N(1)-C(16)	118.8(3)	C(2)-C(1)-C(6)	106.5(3)
N(2)-P(1)-C(36)	106.93(18)	C(2)-N(1)-Si(1)	122.1(3)	C(2)-C(1)-P(1)	128.6(3)
C(1)-P(1)-C(36)	103.30(18)	C(16)-N(1)-Si(1)	118.2(3)	C(6)-C(1)-P(1)	124.6(3)
O(1)-Si(1)-N(1)	108.43(16)	C(8)-N(2)-C(10)	121.1(3)	C(1)-C(2)-N(1)	130.1(4)
O(1)-Si(1)-C(28)	111.17(18)	C(8)-N(2)-P(1)	112.6(3)	C(1)-C(2)-C(3)	107.0(4)
N(1)-Si(1)-C(28)	112.93(18)	C(10)-N(2)-P(1)	124.7(3)	N(1)-C(2)-C(3)	122.9(4)

C(2)-C(3)-C(4)	105.8(4)	C(17)-C(22)-C(23)	112.1(4)	C(41)-C(42)-C(45)	117.1(4)
C(2)-C(3)-C(7)	100.7(3)	C(24)-C(22)-C(23)	109.8(4)	C(37)-C(42)-C(45)	123.5(4)
C(4)-C(3)-C(7)	100.7(4)	C(21)-C(25)-C(26)	112.4(5)	F(3)-C(46)-F(1)	111.1(12)
C(5)-C(4)-C(3)	103.5(4)	C(21)-C(25)-C(27)	110.1(4)	F(3)-C(46)-F(2)	104.2(11)
C(4)-C(5)-C(6)	102.8(4)	C(26)-C(25)-C(27)	110.4(4)	F(1)-C(46)-F(2)	107.3(11)
C(1)-C(6)-C(7)	99.6(3)	C(29)-C(28)-C(33)	118.0(4)	F(3)-C(46)-S(1)	110.4(10)
C(1)-C(6)-C(5)	108.7(4)	C(29)-C(28)-Si(1)	122.3(3)	F(1)-C(46)-S(1)	115.8(11)
C(7)-C(6)-C(5)	100.5(4)	C(33)-C(28)-Si(1)	119.5(4)	F(2)-C(46)-S(1)	107.3(9)
C(6)-C(7)-C(3)	93.0(4)	C(30)-C(29)-C(28)	121.0(5)	O(2)-S(1)-O(3)	125.2(10)
N(2)-C(8)-C(9)	104.6(3)	C(29)-C(30)-C(31)	120.0(5)	O(2)-S(1)-O(4)	111.9(9)
N(3)-C(9)-C(8)	105.3(3)	C(32)-C(31)-C(30)	120.3(5)	O(3)-S(1)-O(4)	107.9(9)
N(2)-C(10)-C(11)	111.0(4)	C(31)-C(32)-C(33)	119.9(5)	O(2)-S(1)-C(46)	104.7(8)
N(2)-C(10)-C(12)	111.6(4)	C(32)-C(33)-C(28)	120.8(5)	O(3)-S(1)-C(46)	103.5(9)
C(11)-C(10)-C(12)	110.9(4)	C(34)-O(1)-Si(1)	128.8(3)	O(4)-S(1)-C(46)	100.3(8)
N(3)-C(13)-C(14)	112.0(4)	O(1)-C(34)-C(35)	109.5(4)	F(3')-C(46')-F(1')	108.3(13)
N(3)-C(13)-C(15)	112.1(4)	C(37)-C(36)-P(1)	116.8(3)	F(3')-C(46')-F(2')	100.8(11)
C(14)-C(13)-C(15)	109.9(4)	C(37)-C(36)-Si(1)	118.4(3)	F(1')-C(46')-F(2')	108.0(12)
C(17)-C(16)-C(21)	121.8(4)	P(1)-C(36)-Si(1)	116.4(2)	F(3')-C(46')-S(1')	119.6(11)
C(17)-C(16)-N(1)	118.9(4)	C(42)-C(37)-C(38)	118.1(4)	F(1')-C(46')-S(1')	110.7(11)
C(21)-C(16)-N(1)	119.3(4)	C(42)-C(37)-C(36)	123.3(4)	F(2')-C(46')-S(1')	108.6(10)
C(18)-C(17)-C(16)	118.3(4)	C(38)-C(37)-C(36)	118.7(4)	O(3')-S(1')-O(2')	120.3(11)
C(18)-C(17)-C(22)	119.1(4)	C(39)-C(38)-C(37)	119.7(4)	O(3')-S(1')-O(4')	117.2(10)
C(16)-C(17)-C(22)	122.6(4)	C(39)-C(38)-C(43)	117.4(4)	O(2')-S(1')-O(4')	107.3(9)
C(19)-C(18)-C(17)	120.9(5)	C(37)-C(38)-C(43)	122.8(4)	O(3')-S(1')-C(46')	104.8(9)
C(20)-C(19)-C(18)	120.3(5)	C(38)-C(39)-C(40)	121.9(4)	O(2')-S(1')-C(46')	105.9(8)
C(19)-C(20)-C(21)	122.0(5)	C(41)-C(40)-C(39)	117.8(4)	O(4')-S(1')-C(46')	98.3(9)
C(20)-C(21)-C(16)	116.7(5)	C(41)-C(40)-C(44)	121.2(5)	Cl(1)-C(47)-Cl(2)	104.9(16)
C(20)-C(21)-C(25)	119.6(4)	C(39)-C(40)-C(44)	120.9(5)	Cl(1')-C(47')-Cl(2')	116.9(12)
C(16)-C(21)-C(25)	123.6(4)	C(40)-C(41)-C(42)	123.0(4)		
C(17)-C(22)-C(24)	110.7(4)	C(41)-C(42)-C(37)	119.4(4)		

	<p>Composé 22</p> <p>Crystal system : Monoclinic</p> <p>Space group : P2(1)/n</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 11.2805(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$</p> <p>$b = 10.0135(7) \text{ \AA}$ $\beta = 93.313(2)^\circ$</p> <p>$c = 33.283(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$</p> <p>Volume: $3753.2(5) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.147 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient: 0.137 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.15 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 26.73°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C₄₁ H₅₄ N₃ P Si</p> <p>647.93</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>4</p> <p>1400</p> <p>5.10 to 26.73°</p> <p>$-14 \leq h \leq 13, -12 \leq k \leq 12, -42 \leq l \leq 42$</p> <p>37287</p> <p>7844 [$R(\text{int}) = 0.0927$]</p> <p>98.5 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9864 and 0.9798</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>7844 / 0 / 423</p> <p>1.008</p> <p>$R1 = 0.0556, wR2 = 0.1114$</p> <p>$R1 = 0.1140, wR2 = 0.1328$</p> <p>0.232 and $-0.286 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

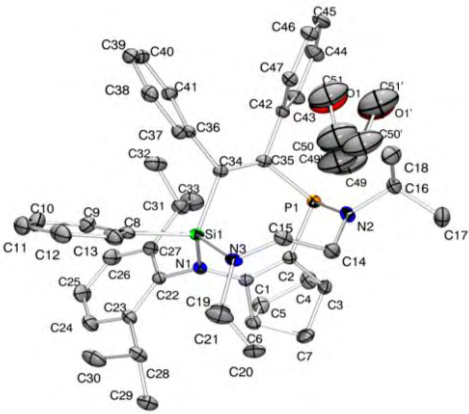
Longueur de liaisons (Å)

P(1)-N(2)	1.700(2)	C(4)-C(5)	1.554(4)	C(24)-C(25)	1.378(4)
P(1)-C(2)	1.798(2)	C(5)-C(6)	1.554(4)	C(25)-C(26)	1.374(4)
P(1)-C(35)	1.865(2)	C(6)-C(7)	1.535(3)	C(26)-C(27)	1.396(4)
Si(1)-N(3)	1.709(2)	C(8)-C(9)	1.547(3)	C(27)-C(31)	1.524(4)
Si(1)-N(1)	1.766(2)	C(10)-C(11)	1.523(4)	C(28)-C(30)	1.533(4)
Si(1)-C(34)	1.850(3)	C(10)-C(12)	1.525(4)	C(28)-C(29)	1.536(4)
Si(1)-C(16)	1.886(2)	C(13)-C(15)	1.520(4)	C(31)-C(33)	1.533(4)
N(1)-C(1)	1.409(3)	C(13)-C(14)	1.528(4)	C(31)-C(32)	1.546(4)
N(1)-C(22)	1.462(3)	C(16)-C(21)	1.386(3)	C(34)-C(35)	1.344(3)
N(2)-C(8)	1.461(3)	C(16)-C(17)	1.400(3)	C(35)-C(36)	1.498(3)
N(2)-C(10)	1.472(3)	C(17)-C(18)	1.389(4)	C(36)-C(41)	1.386(3)
N(3)-C(9)	1.476(3)	C(18)-C(19)	1.361(4)	C(36)-C(37)	1.401(3)
N(3)-C(13)	1.488(3)	C(19)-C(20)	1.380(4)	C(37)-C(38)	1.387(4)
C(1)-C(2)	1.356(3)	C(20)-C(21)	1.382(4)	C(38)-C(39)	1.376(4)
C(1)-C(6)	1.530(3)	C(22)-C(23)	1.409(4)	C(39)-C(40)	1.367(4)
C(2)-C(3)	1.544(3)	C(22)-C(27)	1.412(3)	C(40)-C(41)	1.384(3)
C(3)-C(7)	1.541(4)	C(23)-C(24)	1.397(4)		
C(3)-C(4)	1.551(4)	C(23)-C(28)	1.520(4)		

Angles (°)

N(2)-P(1)-C(2)	101.83(10)	C(9)-N(3)-Si(1)	124.95(16)	C(6)-C(7)-C(3)	93.5(2)
N(2)-P(1)-C(35)	106.13(10)	C(13)-N(3)-Si(1)	118.58(16)	N(2)-C(8)-C(9)	116.9(2)
C(2)-P(1)-C(35)	107.99(11)	C(2)-C(1)-N(1)	130.7(2)	N(3)-C(9)-C(8)	115.9(2)
N(3)-Si(1)-N(1)	112.19(10)	C(2)-C(1)-C(6)	107.5(2)	N(2)-C(10)-C(11)	112.1(2)
N(3)-Si(1)-C(34)	108.09(10)	N(1)-C(1)-C(6)	121.8(2)	N(2)-C(10)-C(12)	112.4(2)
N(1)-Si(1)-C(34)	109.10(10)	C(1)-C(2)-C(3)	105.8(2)	C(11)-C(10)-C(12)	111.9(3)
N(3)-Si(1)-C(16)	109.29(10)	C(1)-C(2)-P(1)	140.20(19)	N(3)-C(13)-C(15)	112.7(2)
N(1)-Si(1)-C(16)	112.76(10)	C(3)-C(2)-P(1)	112.08(17)	N(3)-C(13)-C(14)	113.1(2)
C(34)-Si(1)-C(16)	105.07(11)	C(7)-C(3)-C(2)	100.8(2)	C(15)-C(13)-C(14)	110.9(2)
C(1)-N(1)-C(22)	116.59(19)	C(7)-C(3)-C(4)	101.3(2)	C(21)-C(16)-C(17)	115.9(2)
C(1)-N(1)-Si(1)	118.23(15)	C(2)-C(3)-C(4)	106.1(2)	C(21)-C(16)-Si(1)	131.2(2)
C(22)-N(1)-Si(1)	124.67(16)	C(3)-C(4)-C(5)	102.0(2)	C(17)-C(16)-Si(1)	112.66(18)
C(8)-N(2)-C(10)	118.7(2)	C(4)-C(5)-C(6)	103.5(2)	C(18)-C(17)-C(16)	122.6(3)
C(8)-N(2)-P(1)	123.74(16)	C(1)-C(6)-C(7)	99.5(2)	C(19)-C(18)-C(17)	119.6(3)
C(10)-N(2)-P(1)	116.79(16)	C(1)-C(6)-C(5)	107.5(2)	C(18)-C(19)-C(20)	119.4(3)
C(9)-N(3)-C(13)	116.45(19)	C(7)-C(6)-C(5)	100.5(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.8(3)

C(20)-C(21)-C(16)	121.6(3)	C(26)-C(27)-C(31)	119.5(3)	C(36)-C(35)-P(1)	112.76(17)
C(23)-C(22)-C(27)	121.1(2)	C(22)-C(27)-C(31)	122.7(2)	C(41)-C(36)-C(37)	117.8(2)
C(23)-C(22)-N(1)	120.2(2)	C(23)-C(28)-C(30)	111.5(3)	C(41)-C(36)-C(35)	122.0(2)
C(27)-C(22)-N(1)	118.7(2)	C(23)-C(28)-C(29)	111.9(3)	C(37)-C(36)-C(35)	120.2(2)
C(24)-C(23)-C(22)	118.0(3)	C(30)-C(28)-C(29)	109.9(3)	C(38)-C(37)-C(36)	120.4(3)
C(24)-C(23)-C(28)	118.5(3)	C(27)-C(31)-C(33)	110.5(2)	C(39)-C(38)-C(37)	120.6(3)
C(22)-C(23)-C(28)	123.5(2)	C(27)-C(31)-C(32)	112.7(3)	C(40)-C(39)-C(38)	119.5(3)
C(25)-C(24)-C(23)	121.5(3)	C(33)-C(31)-C(32)	110.1(2)	C(39)-C(40)-C(41)	120.6(3)
C(26)-C(25)-C(24)	119.7(3)	C(35)-C(34)-Si(1)	128.31(19)	C(40)-C(41)-C(36)	121.1(2)
C(25)-C(26)-C(27)	121.9(3)	C(34)-C(35)-C(36)	119.9(2)		
C(26)-C(27)-C(22)	117.7(3)	C(34)-C(35)-P(1)	127.26(18)		

	<p>Composé 23</p> <p>Crystal system : Triclinic</p> <p>Space group : P-1</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 11.7590(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 72.4900(10)^\circ$</p> <p>$b = 12.4590(2) \text{ \AA}$ $\beta = 85.6140(10)^\circ$</p> <p>$c = 18.4860(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 62.5760(10)^\circ$</p> <p>Volume: $2286.38(8) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.156 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient 0.126 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.60 \times 0.40 \times 0.40 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 26.37°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C51 H66 N3 O P Si</p> <p>796.13</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>2</p> <p>860</p> <p>5.10 to 26.37°</p> <p>$-14 \leq h \leq 9, -15 \leq k \leq 15, -23 \leq l \leq 23$</p> <p>17311</p> <p>9223 [$R(\text{int}) = 0.0255$]</p> <p>98.5 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9514 and 0.9283</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>9223 / 156 / 568</p> <p>1.050</p> <p>$R1 = 0.0541, wR2 = 0.1403$</p> <p>$R1 = 0.0726, wR2 = 0.1540$</p> <p>0.617 and $-0.521 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

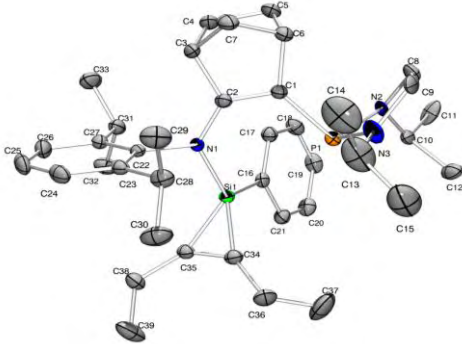
Longueur de liaisons (Å)

P(1)-N(2)	1.6960(19)	C(9)-C(10)	1.392(4)	C(35)-C(42)	1.507(3)
P(1)-C(2)	1.796(2)	C(10)-C(11)	1.377(4)	C(36)-C(37)	1.396(3)
P(1)-C(35)	1.873(2)	C(11)-C(12)	1.375(4)	C(36)-C(41)	1.398(3)
Si(1)-N(3)	1.7187(18)	C(12)-C(13)	1.389(4)	C(37)-C(38)	1.393(3)
Si(1)-N(1)	1.7611(17)	C(14)-C(15)	1.549(3)	C(38)-C(39)	1.379(3)
Si(1)-C(34)	1.889(2)	C(16)-C(17)	1.520(4)	C(39)-C(40)	1.384(3)
Si(1)-C(8)	1.893(2)	C(16)-C(18)	1.524(3)	C(40)-C(41)	1.389(3)
N(1)-C(1)	1.406(3)	C(19)-C(20)	1.523(3)	C(42)-C(43)	1.394(3)
N(1)-C(22)	1.458(3)	C(19)-C(21)	1.537(3)	C(42)-C(47)	1.398(3)
N(2)-C(14)	1.464(3)	C(22)-C(23)	1.408(3)	C(43)-C(44)	1.388(3)
N(2)-C(16)	1.471(3)	C(22)-C(27)	1.412(3)	C(44)-C(45)	1.376(4)
N(3)-C(15)	1.471(3)	C(23)-C(24)	1.395(3)	C(45)-C(46)	1.383(4)
N(3)-C(19)	1.487(3)	C(23)-C(28)	1.524(3)	C(46)-C(47)	1.389(3)
C(1)-C(2)	1.354(3)	C(24)-C(25)	1.370(4)	O(1)-C(48)	1.379(8)
C(1)-C(6)	1.527(3)	C(25)-C(26)	1.382(4)	O(1)-C(51)	1.421(9)
C(2)-C(3)	1.541(3)	C(26)-C(27)	1.394(3)	C(48)-C(49)	1.318(10)
C(3)-C(7)	1.539(3)	C(27)-C(31)	1.520(3)	C(49)-C(50)	1.381(10)
C(3)-C(4)	1.550(3)	C(28)-C(30)	1.530(4)	C(50)-C(51)	1.398(10)
C(4)-C(5)	1.547(4)	C(28)-C(29)	1.533(3)	O(1')-C(51')	1.378(12)
C(5)-C(6)	1.545(3)	C(31)-C(33)	1.530(4)	O(1')-C(48')	1.385(11)
C(6)-C(7)	1.540(3)	C(31)-C(32)	1.530(4)	C(48')-C(49')	1.328(13)
C(8)-C(13)	1.402(3)	C(34)-C(35)	1.356(3)	C(49')-C(50')	1.400(13)
C(8)-C(9)	1.405(3)	C(34)-C(36)	1.501(3)	C(50')-C(51')	1.388(13)

Angles (°)

N(2)-P(1)-C(2)	100.98(10)	C(22)-N(1)-Si(1)	125.55(13)	C(1)-C(2)-P(1)	139.16(16)
N(2)-P(1)-C(35)	102.81(9)	C(14)-N(2)-C(16)	117.99(18)	C(3)-C(2)-P(1)	113.86(15)
C(2)-P(1)-C(35)	111.08(10)	C(14)-N(2)-P(1)	123.44(15)	C(7)-C(3)-C(2)	100.71(18)
N(3)-Si(1)-N(1)	111.50(8)	C(16)-N(2)-P(1)	118.44(15)	C(7)-C(3)-C(4)	100.93(19)
N(3)-Si(1)-C(34)	105.77(9)	C(15)-N(3)-C(19)	116.45(17)	C(2)-C(3)-C(4)	106.18(18)
N(1)-Si(1)-C(34)	112.97(8)	C(15)-N(3)-Si(1)	124.22(14)	C(5)-C(4)-C(3)	102.92(19)
N(3)-Si(1)-C(8)	110.10(10)	C(19)-N(3)-Si(1)	118.92(15)	C(6)-C(5)-C(4)	102.91(19)
N(1)-Si(1)-C(8)	107.40(9)	C(2)-C(1)-N(1)	129.74(19)	C(1)-C(6)-C(7)	100.11(18)
C(34)-Si(1)-C(8)	109.09(9)	C(2)-C(1)-C(6)	107.83(18)	C(1)-C(6)-C(5)	107.37(19)
C(1)-N(1)-C(22)	114.61(16)	N(1)-C(1)-C(6)	122.42(18)	C(7)-C(6)-C(5)	100.41(19)
C(1)-N(1)-Si(1)	119.26(14)	C(1)-C(2)-C(3)	105.69(18)	C(3)-C(7)-C(6)	93.30(18)

C(13)-C(8)-C(9)	116.4(2)	C(25)-C(24)-C(23)	121.7(2)	C(39)-C(38)-C(37)	119.8(2)
C(13)-C(8)-Si(1)	118.65(19)	C(24)-C(25)-C(26)	119.9(2)	C(38)-C(39)-C(40)	119.9(2)
C(9)-C(8)-Si(1)	124.83(17)	C(25)-C(26)-C(27)	121.2(2)	C(39)-C(40)-C(41)	120.4(2)
C(10)-C(9)-C(8)	121.0(3)	C(26)-C(27)-C(22)	118.4(2)	C(40)-C(41)-C(36)	120.8(2)
C(11)-C(10)-C(9)	121.1(3)	C(26)-C(27)-C(31)	119.1(2)	C(43)-C(42)-C(47)	118.1(2)
C(12)-C(11)-C(10)	119.0(2)	C(22)-C(27)-C(31)	122.4(2)	C(43)-C(42)-C(35)	120.06(19)
C(11)-C(12)-C(13)	120.4(3)	C(23)-C(28)-C(30)	112.4(2)	C(47)-C(42)-C(35)	121.78(18)
C(12)-C(13)-C(8)	122.0(3)	C(23)-C(28)-C(29)	111.7(2)	C(44)-C(43)-C(42)	120.8(2)
N(2)-C(14)-C(15)	116.48(19)	C(30)-C(28)-C(29)	109.2(2)	C(45)-C(44)-C(43)	120.5(2)
N(3)-C(15)-C(14)	117.21(18)	C(27)-C(31)-C(33)	113.6(2)	C(44)-C(45)-C(46)	119.7(2)
N(2)-C(16)-C(17)	112.3(2)	C(27)-C(31)-C(32)	110.4(2)	C(45)-C(46)-C(47)	120.2(2)
N(2)-C(16)-C(18)	112.5(2)	C(33)-C(31)-C(32)	109.0(2)	C(46)-C(47)-C(42)	120.8(2)
C(17)-C(16)-C(18)	111.2(2)	C(35)-C(34)-C(36)	120.88(18)	C(48)-O(1)-C(51)	107.9(6)
N(3)-C(19)-C(20)	114.25(19)	C(35)-C(34)-Si(1)	123.33(15)	C(49)-C(48)-O(1)	110.8(7)
N(3)-C(19)-C(21)	113.64(18)	C(36)-C(34)-Si(1)	115.67(14)	C(48)-C(49)-C(50)	106.4(8)
C(20)-C(19)-C(21)	109.0(2)	C(34)-C(35)-C(42)	122.58(18)	C(49)-C(50)-C(51)	111.0(8)
C(23)-C(22)-C(27)	120.6(2)	C(34)-C(35)-P(1)	129.95(16)	C(50)-C(51)-O(1)	102.9(7)
C(23)-C(22)-N(1)	120.34(18)	C(42)-C(35)-P(1)	106.73(14)	C(51')-O(1')-C(48')	109.1(10)
C(27)-C(22)-N(1)	119.04(19)	C(37)-C(36)-C(41)	117.86(19)	C(49')-C(48')-O(1')	107.4(11)
C(24)-C(23)-C(22)	118.2(2)	C(37)-C(36)-C(34)	118.47(18)	C(48')-C(49')-C(50')	102.0(14)
C(24)-C(23)-C(28)	118.3(2)	C(41)-C(36)-C(34)	123.64(18)	C(51')-C(50')-C(49')	108.9(12)
C(22)-C(23)-C(28)	123.5(2)	C(38)-C(37)-C(36)	121.3(2)	O(1')-C(51')-C(50')	101.9(10)

	<p>Composé 25</p> <p>Crystal system : Triclinic</p> <p>Space group : P-1</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 10.2808(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 84.5520(10)^\circ$</p> <p>$b = 11.0503(2) \text{ \AA}$ $\beta = 89.2500(10)^\circ$</p> <p>$c = 17.9965(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 67.9810(10)^\circ$</p> <p>Volume: $1886.26(7) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.106 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient : 0.134 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.60 \times 0.32 \times 0.10 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 26.37°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>$\text{C}_{39} \text{H}_{58} \text{N}_3 \text{P Si}$</p> <p>627.94</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>2</p> <p>684</p> <p>5.15 to 26.37°</p> <p>$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -22 \leq l \leq 22$</p> <p>18499</p> <p>7564 [$R(\text{int}) = 0.0275$]</p> <p>98.1 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9867 and 0.9239</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>7564 / 354 / 494</p> <p>1.041</p> <p>$R1 = 0.0459, wR2 = 0.1134$</p> <p>$R1 = 0.0626, wR2 = 0.1236$</p> <p>0.319 and $-0.313 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

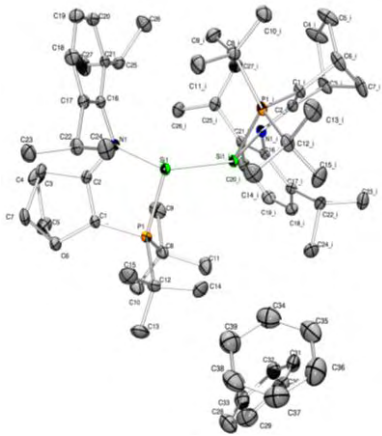
Longueur de liaisons (Å)

Si(1)-N(1)	1.7518(14)	C(11')-C(10')	1.571(9)	C(18)-C(19)	1.384(3)
Si(1)-C(34)	1.7955(18)	C(12')-C(10')	1.527(10)	C(19)-C(20)	1.383(3)
Si(1)-C(35)	1.8051(18)	C(10')-N(2')	1.519(9)	C(20)-C(21)	1.383(3)
Si(1)-C(16)	1.8615(18)	N(2')-C(8')	1.509(10)	C(22)-C(27)	1.402(2)
N(1)-C(2)	1.404(2)	C(8')-C(9')	1.515(7)	C(22)-C(23)	1.408(2)
N(1)-C(22)	1.460(2)	C(9')-N(3')	1.412(10)	C(23)-C(24)	1.399(3)
P(1)-N(3)	1.606(17)	N(3')-C(13')	1.378(9)	C(23)-C(28)	1.515(3)
P(1)-N(2')	1.672(8)	C(13')-C(15')	1.405(11)	C(24)-C(25)	1.370(3)
P(1)-N(3')	1.759(6)	C(13')-C(14')	1.489(10)	C(25)-C(26)	1.378(3)
P(1)-N(2)	1.793(18)	C(1)-C(2)	1.359(2)	C(26)-C(27)	1.399(3)
P(1)-C(1)	1.7935(18)	C(1)-C(6)	1.538(2)	C(27)-C(31)	1.520(3)
C(11)-C(10)	1.425(19)	C(2)-C(3)	1.522(2)	C(28)-C(29)	1.529(3)
C(12)-C(10)	1.54(2)	C(3)-C(7)	1.536(3)	C(28)-C(30)	1.534(3)
C(10)-N(2)	1.40(2)	C(3)-C(4)	1.554(3)	C(31)-C(32)	1.530(3)
N(2)-C(8)	1.41(2)	C(4)-C(5)	1.556(3)	C(31)-C(33)	1.536(3)
C(8)-C(9)	1.520(14)	C(5)-C(6)	1.555(3)	C(34)-C(35)	1.348(3)
C(9)-N(3)	1.50(2)	C(6)-C(7)	1.535(3)	C(34)-C(36)	1.503(3)
N(3)-C(13)	1.49(2)	C(16)-C(17)	1.397(2)	C(35)-C(38)	1.500(3)
C(13)-C(14)	1.47(2)	C(16)-C(21)	1.399(2)	C(36)-C(37)	1.509(3)
C(13)-C(15)	1.546(19)	C(17)-C(18)	1.389(3)	C(38)-C(39)	1.500(3)

Angles (°)

N(1)-Si(1)-C(34)	124.70(8)	N(3')-P(1)-N(2)	92.2(10)	C(13)-N(3)-P(1)	121.8(17)
N(1)-Si(1)-C(35)	114.23(7)	N(3)-P(1)-C(1)	103.7(12)	C(9)-N(3)-P(1)	112.0(12)
C(34)-Si(1)-C(35)	43.96(8)	N(2')-P(1)-C(1)	104.0(4)	C(14)-C(13)-N(3)	115.8(19)
N(1)-Si(1)-C(16)	112.09(7)	N(3')-P(1)-C(1)	103.5(4)	C(14)-C(13)-C(15)	121.0(17)
C(34)-Si(1)-C(16)	122.09(8)	N(2)-P(1)-C(1)	103.5(10)	N(3)-C(13)-C(15)	107.0(17)
C(35)-Si(1)-C(16)	120.96(8)	N(2)-C(10)-C(11)	117.5(19)	N(2')-C(10')-C(12')	114.2(9)
C(2)-N(1)-C(22)	116.92(13)	N(2)-C(10)-C(12)	113(2)	N(2')-C(10')-C(11')	107.9(8)
C(2)-N(1)-Si(1)	128.46(11)	C(11)-C(10)-C(12)	107.4(19)	C(12')-C(10')-C(11')	112.7(8)
C(22)-N(1)-Si(1)	114.02(10)	C(10)-N(2)-C(8)	121(2)	C(8')-N(2')-C(10')	113.4(9)
N(3)-P(1)-N(2')	93.5(10)	C(10)-N(2)-P(1)	118.5(18)	C(8')-N(2')-P(1)	109.8(6)
N(3)-P(1)-N(3')	0.4(12)	C(8)-N(2)-P(1)	107.2(15)	C(10')-N(2')-P(1)	116.3(7)
N(2')-P(1)-N(3')	93.2(4)	N(2)-C(8)-C(9)	111.0(19)	N(2')-C(8')-C(9')	108.8(8)
N(3)-P(1)-N(2)	92.5(9)	N(3)-C(9)-C(8)	106.5(16)	N(3')-C(9')-C(8')	108.6(7)
N(2')-P(1)-N(2)	1.3(11)	C(13)-N(3)-C(9)	121.2(18)	C(13')-N(3')-C(9')	123.5(7)

C(13')-N(3')-P(1)	123.0(7)	C(1)-C(6)-C(5)	106.46(15)	C(25)-C(26)-C(27)	121.3(2)
C(9')-N(3')-P(1)	113.5(5)	C(6)-C(7)-C(3)	93.58(15)	C(26)-C(27)-C(22)	118.04(17)
N(3')-C(13')-C(15')	122.5(8)	C(17)-C(16)-C(21)	117.57(16)	C(26)-C(27)-C(31)	118.82(17)
N(3')-C(13')-C(14')	117.6(7)	C(17)-C(16)-Si(1)	124.80(13)	C(22)-C(27)-C(31)	123.13(16)
C(15')-C(13')-C(14')	116.9(6)	C(21)-C(16)-Si(1)	117.63(13)	C(23)-C(28)-C(29)	110.97(17)
C(2)-C(1)-C(6)	105.48(15)	C(18)-C(17)-C(16)	121.37(17)	C(23)-C(28)-C(30)	111.98(18)
C(2)-C(1)-P(1)	124.23(13)	C(19)-C(18)-C(17)	119.77(18)	C(29)-C(28)-C(30)	110.70(18)
C(6)-C(1)-P(1)	130.16(13)	C(20)-C(19)-C(18)	119.85(18)	C(27)-C(31)-C(32)	110.94(15)
C(1)-C(2)-N(1)	129.58(16)	C(19)-C(20)-C(21)	120.26(18)	C(27)-C(31)-C(33)	111.62(17)
C(1)-C(2)-C(3)	107.93(15)	C(20)-C(21)-C(16)	121.17(17)	C(32)-C(31)-C(33)	110.74(17)
N(1)-C(2)-C(3)	121.99(15)	C(27)-C(22)-C(23)	121.21(16)	C(35)-C(34)-C(36)	138.87(18)
C(2)-C(3)-C(7)	100.54(15)	C(27)-C(22)-N(1)	119.40(15)	C(35)-C(34)-Si(1)	68.40(11)
C(2)-C(3)-C(4)	105.71(15)	C(23)-C(22)-N(1)	119.36(15)	C(36)-C(34)-Si(1)	152.73(16)
C(7)-C(3)-C(4)	100.67(15)	C(24)-C(23)-C(22)	117.94(18)	C(34)-C(35)-C(38)	137.79(17)
C(3)-C(4)-C(5)	103.08(16)	C(24)-C(23)-C(28)	119.62(17)	C(34)-C(35)-Si(1)	67.64(11)
C(6)-C(5)-C(4)	102.27(15)	C(22)-C(23)-C(28)	122.44(16)	C(38)-C(35)-Si(1)	154.36(15)
C(7)-C(6)-C(1)	101.03(14)	C(25)-C(24)-C(23)	121.51(19)	C(34)-C(36)-C(37)	112.24(19)
C(7)-C(6)-C(5)	101.05(17)	C(24)-C(25)-C(26)	120.01(19)	C(39)-C(38)-C(35)	116.41(18)

	<p>Composé 31</p> <p>Crystal system : Monoclinic</p> <p>Space group : C2/c</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 20.2823(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$</p> <p>$b = 17.6974(4) \text{ \AA}$ $\beta = 103.724(2)^\circ$</p> <p>$c = 19.0033(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$</p> <p>Volume: $6626.4(3) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.118 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient : 0.143 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.20 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to $\theta = 26.37^\circ$</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>$\text{C}_{72} \text{H}_{104} \text{N}_2 \text{P}_2 \text{Si}_2$</p> <p>1115.69</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>4</p> <p>2432</p> <p>5.11 to 26.37°</p> <p>$-25 \leq h \leq 25, -22 \leq k \leq 20, -23 \leq l \leq 20$</p> <p>33990</p> <p>6652 [$R(\text{int}) = 0.0838$]</p> <p>97.9 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9788 and 0.9719</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>6652 / 60 / 389</p> <p>1.006</p> <p>$R1 = 0.0476, wR2 = 0.0977$</p> <p>$R1 = 0.1073, wR2 = 0.1207$</p> <p>$0.371$ and $-0.273 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

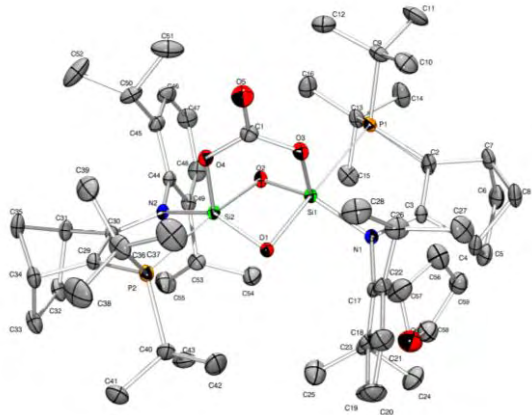
Longueur de liaisons (Å)

Si(1)-N(1)	1.8805(18)	C(8)-C(9)	1.530(3)	C(25)-C(26)	1.528(3)
Si(1)-P(1)	2.3274(9)	C(8)-C(10)	1.535(3)	C(25)-C(27)	1.533(3)
Si(1)-Si(1)#1	2.3306(12)	C(8)-C(11)	1.536(3)	C(28)-C(33)	1.370(4)
P(1)-C(1)	1.760(2)	C(12)-C(13)	1.533(3)	C(28)-C(29)	1.372(4)
P(1)-C(12)	1.883(2)	C(12)-C(15)	1.533(3)	C(29)-C(30)	1.381(4)
P(1)-C(8)	1.892(2)	C(12)-C(14)	1.537(3)	C(30)-C(31)	1.374(4)
N(1)-C(2)	1.360(3)	C(16)-C(21)	1.405(3)	C(31)-C(32)	1.365(4)
N(1)-C(16)	1.454(3)	C(16)-C(17)	1.410(3)	C(32)-C(33)	1.366(4)
C(1)-C(2)	1.375(3)	C(17)-C(18)	1.393(3)	C(34)-C(39)	1.373(13)
C(1)-C(6)	1.522(3)	C(17)-C(22)	1.526(3)	C(34)-C(35)	1.374(13)
C(2)-C(3)	1.523(3)	C(18)-C(19)	1.374(3)	C(35)-C(36)	1.371(13)
C(3)-C(7)	1.542(4)	C(19)-C(20)	1.384(3)	C(36)-C(37)	1.356(13)
C(3)-C(4)	1.553(4)	C(20)-C(21)	1.395(3)	C(37)-C(38)	1.367(12)
C(4)-C(5)	1.552(4)	C(21)-C(25)	1.517(3)	C(38)-C(39)	1.375(12)
C(5)-C(6)	1.537(4)	C(22)-C(24)	1.529(3)		
C(6)-C(7)	1.551(3)	C(22)-C(23)	1.536(3)		

Angles (°)

N(1)-Si(1)-P(1)	88.41(6)	C(2)-C(3)-C(7)	99.68(19)	C(13)-C(12)-P(1)	113.29(18)
N(1)-Si(1)-Si(1)#1	137.60(6)	C(2)-C(3)-C(4)	106.2(2)	C(15)-C(12)-P(1)	107.11(16)
P(1)-Si(1)-Si(1)#1	103.64(4)	C(7)-C(3)-C(4)	100.7(2)	C(14)-C(12)-P(1)	109.86(17)
C(1)-P(1)-C(12)	110.32(11)	C(5)-C(4)-C(3)	103.5(2)	C(21)-C(16)-C(17)	120.97(19)
C(1)-P(1)-C(8)	107.85(11)	C(6)-C(5)-C(4)	102.7(2)	C(21)-C(16)-N(1)	118.94(18)
C(12)-P(1)-C(8)	111.57(11)	C(1)-C(6)-C(5)	109.0(2)	C(17)-C(16)-N(1)	120.06(19)
C(1)-P(1)-Si(1)	93.03(8)	C(1)-C(6)-C(7)	99.94(19)	C(18)-C(17)-C(16)	118.0(2)
C(12)-P(1)-Si(1)	108.02(8)	C(5)-C(6)-C(7)	100.0(2)	C(18)-C(17)-C(22)	118.6(2)
C(8)-P(1)-Si(1)	124.17(8)	C(3)-C(7)-C(6)	93.6(2)	C(16)-C(17)-C(22)	123.41(19)
C(2)-N(1)-C(16)	118.57(17)	C(9)-C(8)-C(10)	109.0(2)	C(19)-C(18)-C(17)	121.9(2)
C(2)-N(1)-Si(1)	113.65(14)	C(9)-C(8)-C(11)	108.6(2)	C(18)-C(19)-C(20)	119.4(2)
C(16)-N(1)-Si(1)	117.03(14)	C(10)-C(8)-C(11)	109.5(2)	C(19)-C(20)-C(21)	121.4(2)
C(2)-C(1)-C(6)	106.63(19)	C(9)-C(8)-P(1)	103.81(15)	C(20)-C(21)-C(16)	118.3(2)
C(2)-C(1)-P(1)	115.52(17)	C(10)-C(8)-P(1)	113.69(17)	C(20)-C(21)-C(25)	120.0(2)
C(6)-C(1)-P(1)	137.79(17)	C(11)-C(8)-P(1)	111.95(17)	C(16)-C(21)-C(25)	121.58(18)
N(1)-C(2)-C(1)	124.97(19)	C(13)-C(12)-C(15)	108.6(2)	C(17)-C(22)-C(24)	112.3(2)
N(1)-C(2)-C(3)	128.03(19)	C(13)-C(12)-C(14)	109.3(2)	C(17)-C(22)-C(23)	111.8(2)
C(1)-C(2)-C(3)	106.9(2)	C(15)-C(12)-C(14)	108.5(2)	C(24)-C(22)-C(23)	109.9(2)

C(21)-C(25)-C(26)	114.2(2)	C(31)-C(30)-C(29)	119.5(3)	C(36)-C(35)-C(34)	120.6(10)
C(21)-C(25)-C(27)	109.69(19)	C(32)-C(31)-C(30)	120.0(3)	C(37)-C(36)-C(35)	118.6(12)
C(26)-C(25)-C(27)	108.3(2)	C(31)-C(32)-C(33)	120.6(3)	C(36)-C(37)-C(38)	121.0(10)
C(33)-C(28)-C(29)	119.8(3)	C(32)-C(33)-C(28)	120.0(3)	C(37)-C(38)-C(39)	121.2(11)
C(28)-C(29)-C(30)	120.1(3)	C(39)-C(34)-C(35)	121.0(9)	C(34)-C(39)-C(38)	117.5(12)

	<p>Composé 32</p> <p>Crystal system : Orthorhombic</p> <p>Space group : Pbca</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 18.2672(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$</p> <p>$b = 17.7021(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$</p> <p>$c = 36.2491(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$</p> <p>Volume: $11721.8(3) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.185 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient : 0.165 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.30 \times 0.26 \times 0.25 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 28.28°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C₅₉ H₉₄ N₂ O₆ P₂ Si₂</p> <p>1045.48</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>8</p> <p>4544</p> <p>5.10 to 28.28°.</p> <p>$-24 \leq h \leq 24$, $-23 \leq k \leq 21$, $-48 \leq l \leq 48$</p> <p>219328</p> <p>14449 [R(int) = 0.0866]</p> <p>99.3 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9600 and 0.9523</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>14449 / 735 / 851</p> <p>1.016</p> <p>$R_1 = 0.0445$, $wR_2 = 0.1029$</p> <p>$R_1 = 0.0719$, $wR_2 = 0.1184$</p> <p>0.348 and $-0.278 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

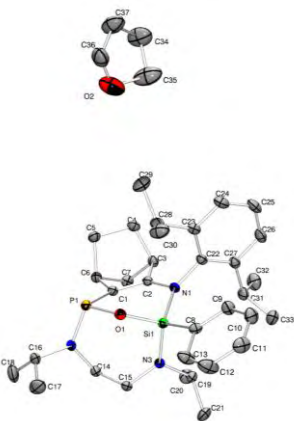
Longueur de liaisons (Å)

Si(1)-O(2)	1.6651(11)	P(2)-C(40)	1.873(2)	C(21)-C(22)	1.392(3)
Si(1)-O(3)	1.7170(12)	P(2)-C(36)	1.887(2)	C(22)-C(26)	1.515(3)
Si(1)-O(1)	1.7419(12)	N(2)-C(30')	1.370(14)	C(23)-C(25)	1.522(3)
Si(1)-N(1)	1.7824(14)	N(2)-C(30)	1.395(3)	C(23)-C(24)	1.539(3)
Si(1)-Si(2)	2.4151(6)	N(2)-C(44)	1.452(2)	C(26)-C(27')	1.490(13)
Si(1)-P(1)	2.4978(6)	C(29)-C(30)	1.358(4)	C(26)-C(28)	1.517(4)
Si(2)-O(1)	1.6615(11)	C(29)-C(34)	1.532(3)	C(26)-C(27)	1.564(4)
Si(2)-O(4)	1.7159(12)	C(30)-C(31)	1.523(3)	C(26)-C(28')	1.638(15)
Si(2)-O(2)	1.7366(11)	C(31)-C(35)	1.542(4)	C(36)-C(39)	1.531(3)
Si(2)-N(2)	1.7818(13)	C(31)-C(32)	1.567(4)	C(36)-C(37)	1.534(3)
Si(2)-P(2)	2.4963(6)	C(32)-C(33)	1.556(4)	C(36)-C(38)	1.544(3)
P(1)-C(2)	1.764(3)	C(33)-C(34)	1.556(4)	C(40)-C(43)	1.528(3)
P(1)-C(2')	1.766(14)	C(34)-C(35)	1.541(4)	C(40)-C(42)	1.535(3)
P(1)-C(13)	1.8762(18)	C(29')-C(30')	1.342(16)	C(40)-C(41)	1.541(3)
P(1)-C(9)	1.884(2)	C(29')-C(34')	1.552(14)	C(44)-C(49)	1.404(2)
N(1)-C(3')	1.393(14)	C(30')-C(31')	1.532(16)	C(44)-C(45)	1.408(2)
N(1)-C(3)	1.395(3)	C(31')-C(32')	1.547(16)	C(45)-C(46)	1.397(3)
N(1)-C(17)	1.459(2)	C(31')-C(35')	1.552(17)	C(45)-C(50)	1.521(3)
C(2)-C(3)	1.358(3)	C(32')-C(33')	1.552(15)	C(46)-C(47)	1.380(3)
C(2)-C(7)	1.530(3)	C(33')-C(34')	1.550(14)	C(47)-C(48)	1.381(3)
C(3)-C(4)	1.518(3)	C(34')-C(35')	1.514(15)	C(48)-C(49)	1.396(3)
C(4)-C(8)	1.546(4)	O(3)-C(1)	1.346(2)	C(49)-C(53)	1.518(3)
C(4)-C(5)	1.567(5)	O(4)-C(1)	1.340(2)	C(50)-C(51)	1.528(3)
C(5)-C(6)	1.553(4)	O(5)-C(1)	1.201(2)	C(50)-C(52)	1.535(3)
C(6)-C(7)	1.550(4)	C(9)-C(10)	1.533(3)	C(53)-C(54)	1.523(3)
C(7)-C(8)	1.546(4)	C(9)-C(12)	1.535(3)	C(53)-C(55)	1.538(3)
C(2')-C(3')	1.357(16)	C(9)-C(11)	1.539(3)	C(56)-C(57)	1.454(9)
C(2')-C(7')	1.542(15)	C(13)-C(15)	1.528(3)	C(56)-C(59)	1.536(9)
C(3')-C(4')	1.522(16)	C(13)-C(16)	1.529(3)	C(57)-O(6)	1.472(8)
C(4')-C(8')	1.549(18)	C(13)-C(14)	1.542(3)	O(6)-C(58)	1.419(7)
C(4')-C(5')	1.57(2)	C(17)-C(18)	1.404(2)	C(58)-C(59)	1.557(8)
C(5')-C(6')	1.555(14)	C(17)-C(22)	1.407(2)	C(56')-C(59')	1.533(15)
C(6')-C(7')	1.557(18)	C(18)-C(19)	1.395(3)	C(56')-C(57')	1.540(19)
C(7')-C(8')	1.538(17)	C(18)-C(23)	1.521(3)	C(57')-O(6')	1.441(18)
P(2)-C(29)	1.756(3)	C(19)-C(20)	1.380(3)	O(6')-C(58')	1.515(16)
P(2)-C(29')	1.804(12)	C(20)-C(21)	1.374(3)	C(58')-C(59')	1.447(17)

Angles (°)

O(2)-Si(1)-O(3)	103.78(6)	C(2)-P(1)-Si(1)	94.19(12)	C(8')-C(7')-C(2')	99.5(14)
O(2)-Si(1)-O(1)	84.56(6)	C(2')-P(1)-Si(1)	94.3(7)	C(8')-C(7')-C(6')	101.4(12)
O(3)-Si(1)-O(1)	96.16(6)	C(13)-P(1)-Si(1)	113.24(6)	C(2')-C(7')-C(6')	105(2)
O(2)-Si(1)-N(1)	142.39(6)	C(9)-P(1)-Si(1)	117.99(7)	C(7')-C(8')-C(4')	94.1(12)
O(3)-Si(1)-N(1)	113.55(6)	C(3')-N(1)-C(3)	1(3)	C(29)-P(2)-C(29')	11.5(7)
O(1)-Si(1)-N(1)	95.56(6)	C(3')-N(1)-C(17)	116.3(10)	C(29)-P(2)-C(40)	109.50(12)
O(2)-Si(1)-Si(2)	45.97(4)	C(3)-N(1)-C(17)	116.1(2)	C(29')-P(2)-C(40)	100.0(7)
O(3)-Si(1)-Si(2)	87.28(4)	C(3')-N(1)-Si(1)	121.1(10)	C(29)-P(2)-C(36)	107.67(12)
O(1)-Si(1)-Si(2)	43.47(4)	C(3)-N(1)-Si(1)	121.50(19)	C(29')-P(2)-C(36)	118.4(6)
N(1)-Si(1)-Si(2)	137.30(5)	C(17)-N(1)-Si(1)	120.15(10)	C(40)-P(2)-C(36)	112.82(10)
O(2)-Si(1)-P(1)	91.36(4)	C(3)-C(2)-C(7)	107.2(2)	C(29)-P(2)-Si(2)	94.30(10)
O(3)-Si(1)-P(1)	90.01(4)	C(3)-C(2)-P(1)	113.2(3)	C(29')-P(2)-Si(2)	92.3(5)
O(1)-Si(1)-P(1)	173.27(5)	C(7)-C(2)-P(1)	139.4(3)	C(40)-P(2)-Si(2)	112.87(6)
N(1)-Si(1)-P(1)	84.39(5)	C(2)-C(3)-N(1)	126.4(3)	C(36)-P(2)-Si(2)	117.70(7)
Si(2)-Si(1)-P(1)	134.62(2)	C(2)-C(3)-C(4)	107.4(2)	C(30')-N(2)-C(30)	5(2)
O(1)-Si(2)-O(4)	104.38(6)	N(1)-C(3)-C(4)	126.1(3)	C(30')-N(2)-C(44)	115.5(8)
O(1)-Si(2)-O(2)	84.84(5)	C(3)-C(4)-C(8)	99.8(3)	C(30)-N(2)-C(44)	117.42(19)
O(4)-Si(2)-O(2)	96.58(6)	C(3)-C(4)-C(5)	105.4(4)	C(30')-N(2)-Si(2)	123.7(9)
O(1)-Si(2)-N(2)	143.12(6)	C(8)-C(4)-C(5)	100.5(2)	C(30)-N(2)-Si(2)	120.85(18)
O(4)-Si(2)-N(2)	112.22(6)	C(6)-C(5)-C(4)	103.3(2)	C(44)-N(2)-Si(2)	120.12(10)
O(2)-Si(2)-N(2)	95.10(6)	C(7)-C(6)-C(5)	102.9(2)	C(30)-C(29)-C(34)	107.3(2)
O(1)-Si(2)-Si(1)	46.16(4)	C(2)-C(7)-C(8)	99.8(2)	C(30)-C(29)-P(2)	112.7(2)
O(4)-Si(2)-Si(1)	87.92(4)	C(2)-C(7)-C(6)	107.9(3)	C(34)-C(29)-P(2)	139.8(2)
O(2)-Si(2)-Si(1)	43.58(4)	C(8)-C(7)-C(6)	99.6(2)	C(29)-C(30)-N(2)	126.8(3)
N(2)-Si(2)-Si(1)	137.16(5)	C(4)-C(8)-C(7)	94.1(2)	C(29)-C(30)-C(31)	107.2(2)
O(1)-Si(2)-P(2)	91.71(4)	C(3')-C(2')-C(7')	106.8(12)	N(2)-C(30)-C(31)	125.9(3)
O(4)-Si(2)-P(2)	89.85(4)	C(3')-C(2')-P(1)	112.6(15)	C(30)-C(31)-C(35)	99.7(3)
O(2)-Si(2)-P(2)	173.28(5)	C(7')-C(2')-P(1)	140.6(15)	C(30)-C(31)-C(32)	105.2(4)
N(2)-Si(2)-P(2)	84.20(5)	C(2')-C(3')-N(1)	126.6(17)	C(35)-C(31)-C(32)	100.5(3)
Si(1)-Si(2)-P(2)	135.23(2)	C(2')-C(3')-C(4')	107.4(12)	C(33)-C(32)-C(31)	103.6(2)
C(2)-P(1)-C(2')	5(2)	N(1)-C(3')-C(4')	125.8(16)	C(32)-C(33)-C(34)	102.6(2)
C(2)-P(1)-C(13)	108.9(2)	C(3')-C(4')-C(8')	98.3(19)	C(29)-C(34)-C(35)	99.3(2)
C(2')-P(1)-C(13)	104.6(16)	C(3')-C(4')-C(5')	104(2)	C(29)-C(34)-C(33)	108.2(2)
C(2)-P(1)-C(9)	107.9(2)	C(8')-C(4')-C(5')	103.6(12)	C(35)-C(34)-C(33)	99.8(2)
C(2')-P(1)-C(9)	111.9(15)	C(6')-C(5')-C(4')	102.4(11)	C(34)-C(35)-C(31)	94.6(2)
C(13)-P(1)-C(9)	112.58(9)	C(5')-C(6')-C(7')	103.5(11)	C(30')-C(29')-C(34')	104.3(10)

C(30')-C(29')-P(2)	114.5(12)	C(18)-C(17)-C(22)	120.83(16)	C(42)-C(40)-C(41)	109.94(17)
C(34')-C(29')-P(2)	140.6(12)	C(18)-C(17)-N(1)	120.32(15)	C(43)-C(40)-P(2)	103.93(13)
C(29')-C(30')-N(2)	123.6(15)	C(22)-C(17)-N(1)	118.85(15)	C(42)-C(40)-P(2)	109.89(16)
C(29')-C(30')-C(31')	109.5(12)	C(19)-C(18)-C(17)	118.16(18)	C(41)-C(40)-P(2)	114.63(15)
N(2)-C(30')-C(31')	125.2(16)	C(19)-C(18)-C(23)	118.73(18)	C(49)-C(44)-C(45)	121.16(15)
C(30')-C(31')-C(32')	100(2)	C(17)-C(18)-C(23)	123.02(16)	C(49)-C(44)-N(2)	119.50(15)
C(30')-C(31')-C(35')	100.1(17)	C(20)-C(19)-C(18)	121.3(2)	C(45)-C(44)-N(2)	119.33(14)
C(32')-C(31')-C(35')	102.6(12)	C(21)-C(20)-C(19)	119.85(19)	C(46)-C(45)-C(44)	118.06(17)
C(31')-C(32')-C(33')	102.3(11)	C(20)-C(21)-C(22)	121.3(2)	C(46)-C(45)-C(50)	119.35(17)
C(34')-C(33')-C(32')	103.2(10)	C(21)-C(22)-C(17)	118.34(18)	C(44)-C(45)-C(50)	122.59(16)
C(35')-C(34')-C(33')	99.7(11)	C(21)-C(22)-C(26)	119.33(17)	C(47)-C(46)-C(45)	121.27(19)
C(35')-C(34')-C(29')	101.0(11)	C(17)-C(22)-C(26)	122.24(16)	C(46)-C(47)-C(48)	119.92(18)
C(33')-C(34')-C(29')	108.3(12)	C(18)-C(23)-C(25)	112.91(18)	C(47)-C(48)-C(49)	121.22(18)
C(34')-C(35')-C(31')	94.0(11)	C(18)-C(23)-C(24)	110.33(17)	C(48)-C(49)-C(44)	118.23(17)
Si(2)-O(1)-Si(1)	90.38(6)	C(25)-C(23)-C(24)	108.72(18)	C(48)-C(49)-C(53)	119.45(16)
Si(1)-O(2)-Si(2)	90.44(5)	C(27')-C(26)-C(22)	115.1(9)	C(44)-C(49)-C(53)	122.25(15)
C(1)-O(3)-Si(1)	123.15(11)	C(27')-C(26)-C(28)	88.2(11)	C(45)-C(50)-C(51)	111.35(19)
C(1)-O(4)-Si(2)	122.67(11)	C(22)-C(26)-C(28)	114.8(3)	C(45)-C(50)-C(52)	110.82(18)
O(5)-C(1)-O(4)	121.38(16)	C(27')-C(26)-C(27)	23.7(11)	C(51)-C(50)-C(52)	111.3(2)
O(5)-C(1)-O(3)	121.42(16)	C(22)-C(26)-C(27)	109.1(2)	C(49)-C(53)-C(54)	112.63(16)
O(4)-C(1)-O(3)	117.20(14)	C(28)-C(26)-C(27)	110.8(2)	C(49)-C(53)-C(55)	110.84(17)
C(10)-C(9)-C(12)	108.42(19)	C(27')-C(26)-C(28')	106.4(10)	C(54)-C(53)-C(55)	109.67(17)
C(10)-C(9)-C(11)	108.87(19)	C(22)-C(26)-C(28')	98.2(9)	C(57)-C(56)-C(59)	105.3(8)
C(12)-C(9)-C(11)	109.37(19)	C(28)-C(26)-C(28')	20.3(7)	C(56)-C(57)-O(6)	107.1(8)
C(10)-C(9)-P(1)	106.86(14)	C(27)-C(26)-C(28')	129.8(7)	C(58)-O(6)-C(57)	105.2(4)
C(12)-C(9)-P(1)	111.19(14)	C(39)-C(36)-C(37)	109.2(2)	O(6)-C(58)-C(59)	104.2(5)
C(11)-C(9)-P(1)	112.01(16)	C(39)-C(36)-C(38)	109.4(2)	C(56)-C(59)-C(58)	103.9(7)
C(15)-C(13)-C(16)	108.74(16)	C(37)-C(36)-C(38)	107.8(2)	C(59')-C(56')-C(57')	105.1(17)
C(15)-C(13)-C(14)	108.63(17)	C(39)-C(36)-P(2)	106.59(15)	O(6')-C(57')-C(56')	105.3(15)
C(16)-C(13)-C(14)	110.04(16)	C(37)-C(36)-P(2)	110.65(16)	C(57')-O(6')-C(58')	102.8(12)
C(15)-C(13)-P(1)	104.42(12)	C(38)-C(36)-P(2)	113.12(17)	C(59')-C(58')-O(6')	104.0(12)
C(16)-C(13)-P(1)	110.33(13)	C(43)-C(40)-C(42)	109.83(19)	C(58')-C(59')-C(56')	103.2(16)
C(14)-C(13)-P(1)	114.41(13)	C(43)-C(40)-C(41)	108.40(19)		

	<p>Composé 41</p> <p>Crystal system : Triclinic</p> <p>Space group : P-1</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 10.1036(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 104.6790(10)^\circ$</p> <p>$b = 10.2124(2) \text{ \AA}$ $\beta = 101.6760(10)^\circ$</p> <p>$c = 18.6685(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 92.9300(10)^\circ$</p> <p>Volume: $1814.13(6) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.160 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient : 0.144 mm^{-1}</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 28.28°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>$\text{C}_{37} \text{H}_{56} \text{N}_3 \text{O}_2 \text{P Si}$</p> <p>633.91</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>2</p> <p>688</p> <p>5.17 to 28.28°</p> <p>$-13 \leq h \leq 13, -12 \leq k \leq 13, -24 \leq l \leq 24$</p> <p>25310</p> <p>8910 [$R(\text{int}) = 0.0255$]</p> <p>98.7 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9581 and 0.9187</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>8910 / 150 / 448</p> <p>1.037</p> <p>$R1 = 0.0470, wR2 = 0.1241$</p> <p>$R1 = 0.0619, wR2 = 0.1358$</p> <p>$0.565$ and $-0.308 \text{ e.\AA}^{-3}$</p>

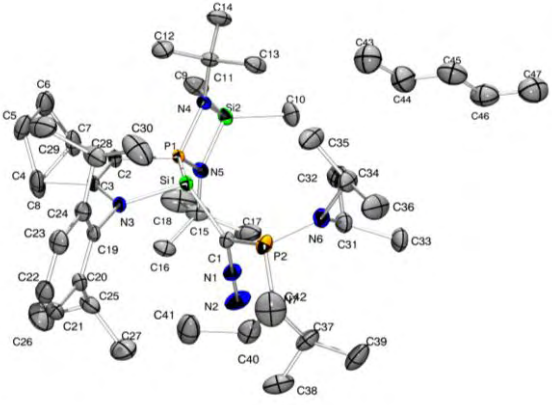
Longueur de liaisons (Å)

P(1)-O(1)	1.6683(12)	C(4)-C(5)	1.557(3)	C(24)-C(25)	1.375(3)
P(1)-N(2)	1.6795(14)	C(5)-C(6)	1.555(2)	C(25)-C(26)	1.382(3)
P(1)-C(1)	1.8030(15)	C(6)-C(7)	1.542(2)	C(26)-C(27)	1.402(2)
Si(1)-O(1)	1.6546(12)	C(8)-C(13)	1.396(2)	C(27)-C(31)	1.520(2)
Si(1)-N(3)	1.7067(13)	C(8)-C(9)	1.397(2)	C(28)-C(30)	1.521(3)
Si(1)-N(1)	1.7473(13)	C(9)-C(10)	1.386(3)	C(28)-C(29)	1.543(3)
Si(1)-C(8)	1.8689(17)	C(10)-C(11)	1.380(3)	C(31)-C(33)	1.534(3)
N(1)-C(2)	1.406(2)	C(11)-C(12)	1.381(3)	C(31)-C(32)	1.540(3)
N(1)-C(22)	1.4530(18)	C(12)-C(13)	1.388(3)	C(34)-C(37)	1.484(8)
N(2)-C(14)	1.469(2)	C(14)-C(15)	1.538(2)	C(34)-C(35)	1.494(8)
N(2)-C(16)	1.477(2)	C(16)-C(18)	1.521(3)	C(35)-O(2)	1.485(9)
N(3)-C(15)	1.4730(19)	C(16)-C(17)	1.524(3)	O(2)-C(36)	1.277(8)
N(3)-C(19)	1.474(2)	C(19)-C(20)	1.528(3)	C(36)-C(37)	1.397(8)
C(1)-C(2)	1.356(2)	C(19)-C(21)	1.528(3)	C(34')-C(37')	1.487(11)
C(1)-C(6)	1.529(2)	C(22)-C(27)	1.405(2)	C(34')-C(35')	1.5552
C(2)-C(3)	1.526(2)	C(22)-C(23)	1.416(2)	C(35')-O(2')	1.509(8)
C(3)-C(7)	1.542(2)	C(23)-C(24)	1.397(2)	O(2')-C(36')	1.400(12)
C(3)-C(4)	1.554(2)	C(23)-C(28)	1.524(3)	C(36')-C(37')	1.305(11)

Angles (°)

O(1)-P(1)-N(2)	106.31(6)	C(15)-N(3)-C(19)	116.90(12)	C(7)-C(6)-C(5)	100.94(13)
O(1)-P(1)-C(1)	98.52(6)	C(15)-N(3)-Si(1)	124.23(11)	C(3)-C(7)-C(6)	93.72(12)
N(2)-P(1)-C(1)	101.03(7)	C(19)-N(3)-Si(1)	118.71(10)	C(13)-C(8)-C(9)	116.77(16)
O(1)-Si(1)-N(3)	104.70(6)	C(2)-C(1)-C(6)	105.87(13)	C(13)-C(8)-Si(1)	114.14(13)
O(1)-Si(1)-N(1)	105.88(6)	C(2)-C(1)-P(1)	128.93(12)	C(9)-C(8)-Si(1)	129.08(13)
N(3)-Si(1)-N(1)	111.90(6)	C(6)-C(1)-P(1)	122.92(11)	C(10)-C(9)-C(8)	121.61(17)
O(1)-Si(1)-C(8)	110.53(7)	C(1)-C(2)-N(1)	126.80(13)	C(11)-C(10)-C(9)	120.22(19)
N(3)-Si(1)-C(8)	110.11(7)	C(1)-C(2)-C(3)	108.18(13)	C(10)-C(11)-C(12)	119.68(18)
N(1)-Si(1)-C(8)	113.29(7)	N(1)-C(2)-C(3)	125.02(13)	C(11)-C(12)-C(13)	119.73(19)
Si(1)-O(1)-P(1)	124.06(6)	C(2)-C(3)-C(7)	99.45(12)	C(12)-C(13)-C(8)	121.98(19)
C(2)-N(1)-C(22)	116.26(12)	C(2)-C(3)-C(4)	106.60(13)	N(2)-C(14)-C(15)	115.96(14)
C(2)-N(1)-Si(1)	111.96(9)	C(7)-C(3)-C(4)	100.37(13)	N(3)-C(15)-C(14)	115.80(13)
C(22)-N(1)-Si(1)	129.18(10)	C(3)-C(4)-C(5)	103.32(13)	N(2)-C(16)-C(18)	111.78(17)
C(14)-N(2)-C(16)	117.99(13)	C(6)-C(5)-C(4)	102.47(14)	N(2)-C(16)-C(17)	113.02(16)
C(14)-N(2)-P(1)	121.93(11)	C(1)-C(6)-C(7)	100.58(13)	C(18)-C(16)-C(17)	111.14(19)
C(16)-N(2)-P(1)	117.64(11)	C(1)-C(6)-C(5)	106.76(13)	N(3)-C(19)-C(20)	111.67(14)

N(3)-C(19)-C(21)	113.46(15)	C(25)-C(26)-C(27)	120.77(18)	C(37)-C(34)-C(35)	101.8(5)
C(20)-C(19)-C(21)	111.29(16)	C(26)-C(27)-C(22)	118.41(16)	O(2)-C(35)-C(34)	100.3(5)
C(27)-C(22)-C(23)	121.22(14)	C(26)-C(27)-C(31)	118.67(16)	C(36)-O(2)-C(35)	108.1(6)
C(27)-C(22)-N(1)	119.67(14)	C(22)-C(27)-C(31)	122.90(14)	O(2)-C(36)-C(37)	109.5(6)
C(23)-C(22)-N(1)	119.11(14)	C(30)-C(28)-C(23)	112.00(18)	C(36)-C(37)-C(34)	107.5(6)
C(24)-C(23)-C(22)	117.55(17)	C(30)-C(28)-C(29)	108.77(16)	C(37')-C(34')-C(35')	108.1(5)
C(24)-C(23)-C(28)	119.27(16)	C(23)-C(28)-C(29)	112.39(17)	O(2')-C(35')-C(34')	96.9(4)
C(22)-C(23)-C(28)	123.17(14)	C(27)-C(31)-C(33)	110.91(16)	C(36')-O(2')-C(35')	106.6(6)
C(25)-C(24)-C(23)	121.83(18)	C(27)-C(31)-C(32)	112.38(16)	C(37')-C(36')-O(2')	114.2(10)
C(24)-C(25)-C(26)	120.17(17)	C(33)-C(31)-C(32)	110.24(17)	C(36')-C(37')-C(34')	105.3(9)

	<p>Composé 43</p> <p>Crystal system : Triclinic</p> <p>Space group : P-1</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>$a = 10.4678(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 99.5220(10)^\circ$</p> <p>$b = 13.7697(3) \text{ \AA}$ $\beta = 104.7580(10)^\circ$</p> <p>$c = 20.0382(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 98.0430(10)^\circ$</p> <p>Volume: $2703.85(10) \text{ \AA}^3$</p> <p>Density (calculated): 1.069 Mg/m^3</p> <p>Absorption coefficient : 0.161 mm^{-1}</p> <p>Crystal size: $0.52 \times 0.34 \times 0.26 \text{ mm}^3$</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 24.71°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F^2</p> <p>Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>$\text{C}_{47} \text{H}_{89} \text{N}_7 \text{P}_2 \text{Si}_2$</p> <p>870.37</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 \AA</p> <p>2</p> <p>956</p> <p>5.11 to 24.71°</p> <p>$-12 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 16, -23 \leq l \leq 23$</p> <p>31652</p> <p>8867 [$R(\text{int}) = 0.0432$]</p> <p>96.2 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9594 and 0.9211</p> <p>Full-matrix least-squares on F^2</p> <p>8867 / 6 / 545</p> <p>1.040</p> <p>$R1 = 0.0522, wR2 = 0.1387$</p> <p>$R1 = 0.0686, wR2 = 0.1517$</p> <p>0.744 and $-0.315 \text{ e. \AA}^{-3}$</p>

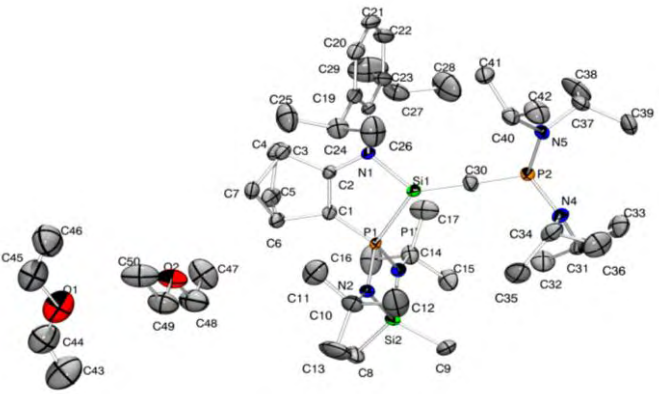
Longueur de liaisons (Å)

P(1)-N(4)	1.7031(19)	N(6)-C(34)	1.486(4)	C(21)-C(22)	1.377(4)
P(1)-N(5)	1.707(2)	N(7)-C(37)	1.473(4)	C(22)-C(23)	1.371(5)
P(1)-C(2)	1.724(2)	N(7)-C(40)	1.491(4)	C(23)-C(24)	1.403(4)
P(1)-Si(1)	2.3450(8)	C(2)-C(3)	1.382(3)	C(24)-C(28)	1.513(4)
P(1)-Si(2)	2.5517(8)	C(2)-C(7)	1.534(4)	C(25)-C(27)	1.525(5)
P(2)-N(7)	1.694(2)	C(3)-C(4)	1.521(3)	C(25)-C(26)	1.533(5)
P(2)-N(6)	1.702(2)	C(4)-C(5)	1.539(5)	C(28)-C(30)	1.520(6)
P(2)-C(1)	1.844(2)	C(4)-C(8)	1.573(5)	C(28)-C(29)	1.544(5)
Si(1)-N(3)	1.8534(19)	C(5)-C(6)	1.524(5)	C(31)-C(32)	1.527(4)
Si(1)-C(1)	1.884(3)	C(6)-C(7)	1.507(6)	C(31)-C(33)	1.536(4)
Si(2)-N(5)	1.735(2)	C(7)-C(8)	1.545(5)	C(34)-C(36)	1.506(5)
Si(2)-N(4)	1.735(2)	C(11)-C(12)	1.520(4)	C(34)-C(35)	1.517(5)
Si(2)-C(10)	1.854(3)	C(11)-C(13)	1.522(4)	C(37)-C(39)	1.519(5)
Si(2)-C(9)	1.867(3)	C(11)-C(14)	1.534(4)	C(37)-C(38)	1.531(5)
N(1)-N(2)	1.152(3)	C(15)-C(16)	1.524(4)	C(40)-C(41)	1.516(5)
N(1)-C(1)	1.299(3)	C(15)-C(17)	1.532(5)	C(40)-C(42)	1.530(5)
N(3)-C(3)	1.350(3)	C(15)-C(18)	1.535(5)	C(43)-C(44)	1.502(7)
N(3)-C(19)	1.446(3)	C(19)-C(20)	1.401(4)	C(44)-C(45)	1.511(7)
N(4)-C(11)	1.491(3)	C(19)-C(24)	1.407(4)	C(45)-C(46)	1.474(7)
N(5)-C(15)	1.472(3)	C(20)-C(21)	1.398(4)	C(46)-C(47)	1.505(7)
N(6)-C(31)	1.470(4)	C(20)-C(25)	1.518(4)		

Angles (°)

N(4)-P(1)-N(5)	85.16(10)	N(3)-Si(1)-C(1)	106.39(10)	N(2)-N(1)-C(1)	178.8(3)
N(4)-P(1)-C(2)	116.24(12)	N(3)-Si(1)-P(1)	88.02(6)	C(3)-N(3)-C(19)	121.03(19)
N(5)-P(1)-C(2)	113.03(12)	C(1)-Si(1)-P(1)	112.27(8)	C(3)-N(3)-Si(1)	114.36(15)
N(4)-P(1)-Si(1)	113.23(8)	N(5)-Si(2)-N(4)	83.35(9)	C(19)-N(3)-Si(1)	123.13(15)
N(5)-P(1)-Si(1)	138.75(8)	N(5)-Si(2)-C(10)	116.96(15)	C(11)-N(4)-P(1)	131.34(16)
C(2)-P(1)-Si(1)	92.21(9)	N(4)-Si(2)-C(10)	116.52(13)	C(11)-N(4)-Si(2)	132.55(16)
N(4)-P(1)-Si(2)	42.58(7)	N(5)-Si(2)-C(9)	114.22(13)	P(1)-N(4)-Si(2)	95.82(10)
N(5)-P(1)-Si(2)	42.59(7)	N(4)-Si(2)-C(9)	115.13(15)	C(15)-N(5)-P(1)	130.30(17)
C(2)-P(1)-Si(2)	123.87(9)	C(10)-Si(2)-C(9)	108.98(17)	C(15)-N(5)-Si(2)	134.03(17)
Si(1)-P(1)-Si(2)	141.65(3)	N(5)-Si(2)-P(1)	41.75(7)	P(1)-N(5)-Si(2)	95.66(10)
N(7)-P(2)-N(6)	108.99(12)	N(4)-Si(2)-P(1)	41.61(6)	C(31)-N(6)-C(34)	115.7(2)
N(7)-P(2)-C(1)	105.73(12)	C(10)-Si(2)-P(1)	127.62(12)	C(31)-N(6)-P(2)	125.93(18)
N(6)-P(2)-C(1)	101.09(11)	C(9)-Si(2)-P(1)	123.40(12)	C(34)-N(6)-P(2)	118.0(2)

C(37)-N(7)-C(40)	115.7(2)	N(4)-C(11)-C(13)	110.3(2)	C(19)-C(24)-C(28)	123.3(2)
C(37)-N(7)-P(2)	127.42(19)	C(12)-C(11)-C(13)	110.5(3)	C(20)-C(25)-C(27)	111.4(3)
C(40)-N(7)-P(2)	116.7(2)	N(4)-C(11)-C(14)	107.1(2)	C(20)-C(25)-C(26)	112.1(3)
N(1)-C(1)-P(2)	120.42(19)	C(12)-C(11)-C(14)	109.1(3)	C(27)-C(25)-C(26)	110.2(3)
N(1)-C(1)-Si(1)	127.02(18)	C(13)-C(11)-C(14)	108.5(2)	C(24)-C(28)-C(30)	111.7(3)
P(2)-C(1)-Si(1)	112.51(12)	N(5)-C(15)-C(16)	111.6(2)	C(24)-C(28)-C(29)	110.1(3)
C(3)-C(2)-C(7)	106.4(2)	N(5)-C(15)-C(17)	108.4(3)	C(30)-C(28)-C(29)	112.5(3)
C(3)-C(2)-P(1)	116.47(19)	C(16)-C(15)-C(17)	109.5(3)	N(6)-C(31)-C(32)	113.0(3)
C(7)-C(2)-P(1)	136.9(2)	N(5)-C(15)-C(18)	108.0(3)	N(6)-C(31)-C(33)	112.6(3)
N(3)-C(3)-C(2)	124.1(2)	C(16)-C(15)-C(18)	108.6(3)	C(32)-C(31)-C(33)	111.2(3)
N(3)-C(3)-C(4)	129.1(2)	C(17)-C(15)-C(18)	110.8(3)	N(6)-C(34)-C(36)	112.0(3)
C(2)-C(3)-C(4)	106.8(2)	C(20)-C(19)-C(24)	121.3(2)	N(6)-C(34)-C(35)	113.2(2)
C(3)-C(4)-C(5)	105.6(3)	C(20)-C(19)-N(3)	119.4(2)	C(36)-C(34)-C(35)	111.5(3)
C(3)-C(4)-C(8)	99.3(2)	C(24)-C(19)-N(3)	119.2(2)	N(7)-C(37)-C(39)	112.3(3)
C(5)-C(4)-C(8)	99.8(3)	C(21)-C(20)-C(19)	118.1(3)	N(7)-C(37)-C(38)	113.4(3)
C(6)-C(5)-C(4)	105.3(3)	C(21)-C(20)-C(25)	119.2(3)	C(39)-C(37)-C(38)	111.4(3)
C(7)-C(6)-C(5)	102.3(3)	C(19)-C(20)-C(25)	122.7(2)	N(7)-C(40)-C(41)	112.2(3)
C(6)-C(7)-C(2)	108.4(3)	C(22)-C(21)-C(20)	121.3(3)	N(7)-C(40)-C(42)	112.4(3)
C(6)-C(7)-C(8)	101.1(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.1(3)	C(41)-C(40)-C(42)	111.4(3)
C(2)-C(7)-C(8)	100.6(2)	C(22)-C(23)-C(24)	121.2(3)	C(43)-C(44)-C(45)	114.9(5)
C(7)-C(8)-C(4)	92.7(3)	C(23)-C(24)-C(19)	117.9(3)	C(46)-C(45)-C(44)	113.2(5)
N(4)-C(11)-C(12)	111.3(2)	C(23)-C(24)-C(28)	118.8(3)	C(45)-C(46)-C(47)	111.7(5)

	<p>Composé 44</p> <p>Crystal system : Monoclinic</p> <p>Space group : P2(1)/n</p> <p>Unit cell dimensions:</p> <p>a = 14.5470(3) Å $\alpha = 90^\circ$.</p> <p>b = 21.3143(5) Å $\beta = 90.4380(10)^\circ$.</p> <p>c = 18.9233(4) Å $\gamma = 90^\circ$.</p> <p>Volume: 5867.2(2) Å³</p> <p>Density (calculated): 1.040 Mg/m³</p> <p>Absorption coefficient : 0.153 mm⁻¹</p> <p>Crystal size: 0.50x0.30x0.08mm³</p>
<p>Empirical formula</p> <p>Formula weight</p> <p>Temperature</p> <p>Wavelength</p> <p>Z</p> <p>F(000)</p> <p>Theta range for data collection</p> <p>Index ranges</p> <p>Reflections collected</p> <p>Independent reflections</p> <p>Completeness to theta = 26.37°</p> <p>Absorption correction</p> <p>Max. and min. transmission</p> <p>Refinement method</p> <p>Data / restraints / parameters</p> <p>Goodness-of-fit on F²</p> <p>Final R indices [I > 2sigma(I)]</p> <p>R indices (all data)</p> <p>Largest diff. peak and hole</p>	<p>C50 H97 N5 O2 P2 Si2</p> <p>918.45</p> <p>193(2) K</p> <p>0.71073 Å</p> <p>4</p> <p>2024</p> <p>5.10 to 26.37°.</p> <p>-18 ≤ h ≤ 18, -26 ≤ k ≤ 25, -23 ≤ l ≤ 23</p> <p>104124</p> <p>11891 [R(int) = 0.0617]</p> <p>99.2 %</p> <p>Semi-empirical from equivalents</p> <p>0.9879 and 0.9276</p> <p>Full-matrix least-squares on F²</p> <p>11891 / 1542 / 992</p> <p>1.038</p> <p>R1 = 0.0607, wR2 = 0.1541</p> <p>R1 = 0.0969, wR2 = 0.1777</p> <p>0.515 and -0.357 e.Å⁻³</p>

Longueur de liaisons (Å)

N(1)-C(2')	1.344(10)	C(4')-C(5')	1.539(10)	C(31)-C(32)	1.561(5)
N(1)-C(2)	1.345(7)	C(5')-C(6')	1.537(11)	C(34)-C(36)	1.506(6)
N(1)-C(18)	1.451(3)	P(1')-N(3')	1.687(10)	C(34)-C(35)	1.582(6)
N(1)-Si(1)	1.8139(19)	P(1')-N(2')	1.712(11)	N(5)-C(37)	1.467(4)
N(1)-Si(1')	1.839(6)	P(1')-Si(1')	2.357(11)	N(5)-C(40)	1.476(5)
C(7)-C(6)	1.542(8)	P(1')-Si(2')	2.529(8)	C(37)-C(39)	1.549(6)
C(7)-C(3)	1.547(8)	N(2')-C(10')	1.468(12)	C(37)-C(38)	1.551(7)
C(1)-C(2)	1.422(9)	N(2')-Si(2')	1.769(11)	C(40)-C(41)	1.507(5)
C(1)-C(6)	1.589(8)	C(10')-C(13')	1.537(14)	C(40)-C(42)	1.522(5)
C(1)-P(1)	1.718(6)	C(10')-C(11')	1.548(15)	Si(1')-C(30')	1.694(14)
C(2)-C(3)	1.519(8)	C(10')-C(12')	1.558(15)	C(30')-P(2')	1.679(13)
C(3)-C(4)	1.561(8)	N(3')-C(14')	1.462(11)	P(2')-N(5')	1.679(16)
C(4)-C(5)	1.545(7)	N(3')-Si(2')	1.716(9)	P(2')-N(4')	1.699(14)
C(5)-C(6)	1.535(7)	C(14')-C(15')	1.523(13)	N(4')-C(34')	1.446(16)
P(1)-N(3)	1.682(6)	C(14')-C(17')	1.530(13)	N(4')-C(31')	1.476(16)
P(1)-N(2)	1.683(7)	C(14')-C(16')	1.558(13)	C(31')-C(33')	1.529(18)
P(1)-Si(1)	2.253(5)	Si(2')-C(9')	1.862(10)	C(31')-C(32')	1.610(18)
P(1)-Si(2)	2.536(5)	Si(2')-C(8')	1.876(11)	C(34')-C(36')	1.541(18)
N(2)-C(10)	1.476(8)	C(18)-C(19)	1.399(3)	C(34')-C(35')	1.551(18)
N(2)-Si(2)	1.748(6)	C(18)-C(23)	1.399(3)	N(5')-C(37')	1.470(16)
C(10)-C(11)	1.515(10)	C(19)-C(20)	1.400(4)	N(5')-C(40')	1.496(16)
C(10)-C(13)	1.523(10)	C(19)-C(24)	1.515(4)	C(37')-C(38')	1.482(17)
C(10)-C(12)	1.533(11)	C(20)-C(21)	1.360(5)	C(37')-C(39')	1.541(17)
N(3)-C(14)	1.468(8)	C(21)-C(22)	1.371(5)	C(40')-C(42')	1.481(17)
N(3)-Si(2)	1.737(6)	C(22)-C(23)	1.399(4)	C(40')-C(41')	1.486(17)
C(14)-C(15)	1.522(9)	C(23)-C(27)	1.502(4)	C(43)-C(44)	1.273(14)
C(14)-C(17)	1.529(9)	C(24)-C(26)	1.523(5)	C(44)-O(1)	1.376(13)
C(14)-C(16)	1.539(9)	C(24)-C(25)	1.536(5)	O(1)-C(45)	1.369(12)
Si(2)-C(8)	1.861(7)	C(27)-C(28)	1.544(6)	C(45)-C(46)	1.262(13)
Si(2)-C(9)	1.865(6)	C(27)-C(29)	1.545(6)	C(43')-C(44')	1.270(18)
C(7')-C(6')	1.537(11)	Si(1)-C(30)	1.667(3)	C(44')-O(1')	1.309(16)
C(7')-C(3')	1.549(11)	C(30)-P(2)	1.682(3)	O(1')-C(45')	1.386(15)
C(1')-C(2')	1.431(13)	P(2)-N(5)	1.706(3)	C(45')-C(46')	1.265(16)
C(1')-C(6')	1.602(13)	P(2)-N(4)	1.708(3)	C(47)-C(48)	1.476(12)
C(1')-P(1')	1.719(10)	N(4)-C(34)	1.473(4)	C(48)-O(2)	1.404(13)
C(2')-C(3')	1.517(11)	N(4)-C(31)	1.482(4)	O(2)-C(49)	1.440(11)
C(3')-C(4')	1.569(12)	C(31)-C(33)	1.538(5)	C(49)-C(50)	1.456(13)

C(47')-C(48')	1.455(18)	O(2')-C(49')	1.441(18)
C(48')-O(2')	1.445(17)	C(49')-C(50')	1.453(17)

Angles (°)

C(2')-N(1)-C(2)	13.6(17)	C(1)-P(1)-Si(2)	131.3(4)	C(6')-C(1')-P(1')	127.7(11)
C(2')-N(1)-C(18)	120.3(6)	Si(1)-P(1)-Si(2)	134.5(2)	N(1)-C(2')-C(1')	121.6(12)
C(2)-N(1)-C(18)	120.6(4)	C(10)-N(2)-P(1)	131.6(6)	N(1)-C(2')-C(3')	128.7(10)
C(2')-N(1)-Si(1)	115.6(6)	C(10)-N(2)-Si(2)	131.8(6)	C(1')-C(2')-C(3')	106.3(8)
C(2)-N(1)-Si(1)	113.4(4)	P(1)-N(2)-Si(2)	95.3(3)	C(2')-C(3')-C(7')	98.8(9)
C(18)-N(1)-Si(1)	124.12(14)	N(2)-C(10)-C(11)	110.3(6)	C(2')-C(3')-C(4')	106.5(11)
C(2')-N(1)-Si(1')	109.2(8)	N(2)-C(10)-C(13)	107.2(7)	C(7')-C(3')-C(4')	101.3(8)
C(2)-N(1)-Si(1')	114.7(5)	C(11)-C(10)-C(13)	113.2(8)	C(5')-C(4')-C(3')	103.8(7)
C(18)-N(1)-Si(1')	122.0(2)	N(2)-C(10)-C(12)	107.9(8)	C(6')-C(5')-C(4')	102.3(7)
Si(1)-N(1)-Si(1')	30.4(2)	C(11)-C(10)-C(12)	109.9(8)	C(7')-C(6')-C(5')	102.2(7)
C(6)-C(7)-C(3)	93.7(5)	C(13)-C(10)-C(12)	108.1(8)	C(7')-C(6')-C(1')	107.1(8)
C(2)-C(1)-C(6)	101.3(6)	C(14)-N(3)-P(1)	128.6(5)	C(5')-C(6')-C(1')	95.1(9)
C(2)-C(1)-P(1)	114.0(6)	C(14)-N(3)-Si(2)	134.8(5)	N(3')-P(1')-N(2')	86.6(5)
C(6)-C(1)-P(1)	135.6(7)	P(1)-N(3)-Si(2)	95.7(3)	N(3')-P(1')-C(1')	120.9(9)
N(1)-C(2)-C(1)	122.0(7)	N(3)-C(14)-C(15)	107.8(6)	N(2')-P(1')-C(1')	115.4(9)
N(1)-C(2)-C(3)	128.1(7)	N(3)-C(14)-C(17)	110.9(6)	N(3')-P(1')-Si(1')	109.3(6)
C(1)-C(2)-C(3)	108.3(5)	C(15)-C(14)-C(17)	108.5(6)	N(2')-P(1')-Si(1')	132.7(9)
C(2)-C(3)-C(7)	99.7(6)	N(3)-C(14)-C(16)	110.1(6)	C(1')-P(1')-Si(1')	94.5(5)
C(2)-C(3)-C(4)	106.0(7)	C(15)-C(14)-C(16)	109.0(6)	N(3')-P(1')-Si(2')	42.4(3)
C(7)-C(3)-C(4)	100.4(5)	C(17)-C(14)-C(16)	110.4(7)	N(2')-P(1')-Si(2')	44.3(4)
C(5)-C(4)-C(3)	103.7(5)	N(3)-Si(2)-N(2)	82.6(3)	C(1')-P(1')-Si(2')	128.0(6)
C(6)-C(5)-C(4)	102.7(5)	N(3)-Si(2)-C(8)	115.4(5)	Si(1')-P(1')-Si(2')	135.8(4)
C(5)-C(6)-C(7)	100.9(5)	N(2)-Si(2)-C(8)	115.0(6)	C(10')-N(2')-P(1')	127.9(10)
C(5)-C(6)-C(1)	99.7(7)	N(3)-Si(2)-C(9)	116.1(4)	C(10')-N(2')-Si(2')	136.7(11)
C(7)-C(6)-C(1)	106.0(5)	N(2)-Si(2)-C(9)	116.1(5)	P(1')-N(2')-Si(2')	93.2(6)
N(3)-P(1)-N(2)	86.3(3)	C(8)-Si(2)-C(9)	109.6(4)	N(2')-C(10')-C(13')	111.0(12)
N(3)-P(1)-C(1)	117.1(6)	N(3)-Si(2)-P(1)	41.3(2)	N(2')-C(10')-C(11')	112.3(13)
N(2)-P(1)-C(1)	118.9(6)	N(2)-Si(2)-P(1)	41.4(2)	C(13')-C(10')-C(11')	108.3(12)
N(3)-P(1)-Si(1)	121.8(3)	C(8)-Si(2)-P(1)	125.7(3)	N(2')-C(10')-C(12')	114.3(11)
N(2)-P(1)-Si(1)	121.1(5)	C(9)-Si(2)-P(1)	124.8(3)	C(13')-C(10')-C(12')	103.5(13)
C(1)-P(1)-Si(1)	94.2(3)	C(6')-C(7')-C(3')	93.3(7)	C(11')-C(10')-C(12')	106.9(13)
N(3)-P(1)-Si(2)	43.0(2)	C(2')-C(1')-C(6')	100.3(10)	C(14')-N(3')-P(1')	131.7(9)
N(2)-P(1)-Si(2)	43.3(2)	C(2')-C(1')-P(1')	110.2(10)	C(14')-N(3')-Si(2')	132.1(8)

P(1')-N(3')-Si(2')	96.0(5)	C(23)-C(27)-C(29)	111.0(4)	N(5')-P(2')-N(4')	104.3(11)
N(3')-C(14')-C(15')	110.9(11)	C(28)-C(27)-C(29)	113.1(4)	C(34')-N(4')-C(31')	117.5(16)
N(3')-C(14')-C(17')	111.0(9)	C(30)-Si(1)-N(1)	128.45(18)	C(34')-N(4')-P(2')	113.9(15)
C(15')-C(14')-C(17')	107.8(11)	C(30)-Si(1)-P(1)	125.54(17)	C(31')-N(4')-P(2')	124.8(14)
N(3')-C(14')-C(16')	110.9(11)	N(1)-Si(1)-P(1)	91.27(13)	N(4')-C(31')-C(33')	111.4(19)
C(15')-C(14')-C(16')	108.4(12)	Si(1)-C(30)-P(2)	178.2(3)	N(4')-C(31')-C(32')	107.0(17)
C(17')-C(14')-C(16')	107.6(11)	C(30)-P(2)-N(5)	108.53(17)	C(33')-C(31')-C(32')	107.0(18)
N(3')-Si(2')-N(2')	84.0(5)	C(30)-P(2)-N(4)	113.1(2)	N(4')-C(34')-C(36')	110.2(18)
N(3')-Si(2')-C(9')	116.4(7)	N(5)-P(2)-N(4)	102.93(19)	N(4')-C(34')-C(35')	122.2(19)
N(2')-Si(2')-C(9')	113.4(8)	C(34)-N(4)-C(31)	116.3(3)	C(36')-C(34')-C(35')	109.9(19)
N(3')-Si(2')-C(8')	112.4(8)	C(34)-N(4)-P(2)	118.5(2)	C(37')-N(5')-C(40')	97.7(15)
N(2')-Si(2')-C(8')	117.7(10)	C(31)-N(4)-P(2)	119.2(2)	C(37')-N(5')-P(2')	132.0(17)
C(9')-Si(2')-C(8')	110.8(7)	N(4)-C(31)-C(33)	110.0(3)	C(40')-N(5')-P(2')	121.7(16)
N(3')-Si(2')-P(1')	41.6(4)	N(4)-C(31)-C(32)	112.7(3)	N(5')-C(37')-C(38')	114.8(19)
N(2')-Si(2')-P(1')	42.5(4)	C(33)-C(31)-C(32)	108.3(4)	N(5')-C(37')-C(39')	108.9(18)
C(9')-Si(2')-P(1')	126.8(6)	N(4)-C(34)-C(36)	113.0(4)	C(38')-C(37')-C(39')	135(2)
C(8')-Si(2')-P(1')	122.4(6)	N(4)-C(34)-C(35)	110.8(4)	C(42')-C(40')-C(41')	132(2)
C(19)-C(18)-C(23)	121.9(2)	C(36)-C(34)-C(35)	109.4(4)	C(42')-C(40')-N(5')	112.3(18)
C(19)-C(18)-N(1)	119.3(2)	C(37)-N(5)-C(40)	115.1(3)	C(41')-C(40')-N(5')	109.4(18)
C(23)-C(18)-N(1)	118.8(2)	C(37)-N(5)-P(2)	120.7(3)	C(43)-C(44)-O(1)	124.9(15)
C(18)-C(19)-C(20)	117.7(3)	C(40)-N(5)-P(2)	122.9(2)	C(45)-O(1)-C(44)	127.3(12)
C(18)-C(19)-C(24)	122.6(2)	N(5)-C(37)-C(39)	111.3(4)	C(46)-C(45)-O(1)	125.6(14)
C(20)-C(19)-C(24)	119.7(3)	N(5)-C(37)-C(38)	110.6(4)	C(43')-C(44')-O(1')	135(2)
C(21)-C(20)-C(19)	121.5(3)	C(39)-C(37)-C(38)	111.1(5)	C(44')-O(1')-C(45')	132.6(18)
C(20)-C(21)-C(22)	120.0(3)	N(5)-C(40)-C(41)	113.7(3)	C(46')-C(45')-O(1')	118.5(17)
C(21)-C(22)-C(23)	121.8(3)	N(5)-C(40)-C(42)	112.4(3)	O(2)-C(48)-C(47)	110.5(12)
C(18)-C(23)-C(22)	117.1(3)	C(41)-C(40)-C(42)	111.6(3)	C(48)-O(2)-C(49)	113.4(11)
C(18)-C(23)-C(27)	122.2(2)	C(30')-Si(1')-N(1)	113.0(10)	O(2)-C(49)-C(50)	107.7(12)
C(22)-C(23)-C(27)	120.7(3)	C(30')-Si(1')-P(1')	120.6(12)	O(2')-C(48')-C(47')	101.2(17)
C(19)-C(24)-C(26)	111.3(3)	N(1)-Si(1')-P(1')	86.6(3)	C(49')-O(2')-C(48')	105.4(19)
C(19)-C(24)-C(25)	112.2(3)	P(2')-C(30')-Si(1')	165(2)	O(2')-C(49')-C(50')	106(2)
C(26)-C(24)-C(25)	111.0(3)	C(30')-P(2')-N(5')	113.3(15)		
C(23)-C(27)-C(28)	111.0(3)	C(30')-P(2')-N(4')	113.1(12)		

The main objective of this Thesis is the study of highly reactive silicon species stabilised by the coordination of phosphine ligand.

In the first chapter, a bibliographic study provides an update on the different methods of stabilising silylene and their chemical properties.

The second chapter concerns the synthesis of a phosphonium sila-ylide whose structure has been determined by X-Ray diffraction. This structure is very different to those of analogous carbons, the Wittig reagents. In particular, the silicon center is strongly pyramidalized representing the absence of delocalisation of the silicon lone pair in contrast to the carbon ylides whose the P-C bond presents some π -characters.

The third chapter discusses the reactivity of the phosphonium sila-ylides. With an aldehyde, it reacts in a similar way to carbon analogous and the first sila-Wittig reaction (formation of a silene and phosphine oxide) has been brought to light. Some mechanistic studies (theoretical and spectroscopic) show that the mechanism of this reaction is different from that of a classical Wittig reaction. In particular, the first step proceeds via a [2+1] concerted cyclo-addition, on the silicon center, demonstrating that the phosphonium sila-ylide behaves like nucleophilic silylenoids. In this way some hypervalent silirenes have been obtained by reaction of acetylenic compounds via a [2+1] cyclo-addition involving the silicon center. These silirenes rearrange themselves at room temperature in a diastereoselective way to lead to original *P*-chiral phosphines.

The synthesis of disilyne ($\text{Si}\equiv\text{Si}$), stabilised by phosphine ligands is described in the fourth chapter. This compound reacts at room temperature with four CO_2 equivalents, to form CO and an original disilicate.

In the last chapter, the introduction of a carbene in an α position of the sila-ylide function allows us to isolate a triple bond derivative $\text{Si}\equiv\text{C}$, a silyne which is stabilized by a phosphine ligand. It's the first example of organic(C)-inorganic(Si) hybrid alkyne. The study of this reactivity demonstrates that the carbon center of the triple bond $\text{Si}\equiv\text{C}$ behaves like a singular carbene.

Key words: silylène / sila-ylide / disilyne / silyne

AUTEUR: David GAU

TITRE: Synthèse et réactivité des sila-ylures de phosphonium

DIRECTEUR DE THESE : Antoine Baceiredo – Tsuyoshi Kato

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Toulouse – 31 mars 2011

RESUME

L'objectif principal de cette thèse est l'étude d'espèces siliciées hautement réactives stabilisées par coordination d'un ligand phosphine.

Dans un premier chapitre, une étude bibliographique permet de faire le point sur les différents modes de stabilisation des silylènes ainsi que sur leurs propriétés chimiques.

Le deuxième chapitre concerne la synthèse d'un sila-ylure de phosphonium dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons-X. Cette structure est très différente de celles des analogues carbonés, les réactifs de Wittig. En particulier, le centre silicié est fortement pyramidalisé traduisant une absence de délocalisation de la paire libre du silicium contrairement aux ylures de carbone dont la liaison P-C présente un certain caractère π .

Le troisième chapitre traite de la réactivité des sila-ylures de phosphonium. Avec un aldéhyde, ils réagissent de façon similaire aux analogues carbonés et la première réaction de type sila-Wittig (formation d'un silène et d'un oxyde de phosphine) a été mise en évidence. Des études mécanistiques (théoriques et spectroscopiques) montrent que le mécanisme de cette réaction est différent de celui de la réaction de Wittig classique. En particulier, la première étape procède via une cyclo-addition [2+1] concertée, sur le centre silicié, démontrant que les sila-ylures de phosphonium se comportent comme des silylénoides nucléophiles. Ainsi, des silirènes hypervalents ont été obtenus par réaction avec des acétyléniques via une cyclo-addition [2+1] impliquant le centre silicié. Ces silirènes à température ambiante se réarrangent de façon diastéréosélective pour conduire à des phosphines *P*-chirales originales.

La synthèse d'un disilyne ($\text{Si}\equiv\text{Si}$) stabilisé par des ligands phosphines est décrite dans le quatrième chapitre. Ce dérivé réagit à température ambiante avec quatre équivalents de CO_2 conduisant à la formation de CO et d'un disilicate original.

Dans le dernier chapitre, l'introduction d'un carbène en α de la fonction sila-ylure nous a permis d'isoler un dérivé à triple liaison $\text{Si}\equiv\text{C}$, un silyne, stabilisé par un ligand phosphine. Il s'agit là du premier exemple d'alcyne hybride organique(C)-inorganique(Si). L'étude de sa réactivité montre que le centre carboné de la triple liaison $\text{Si}\equiv\text{C}$ se comporte comme un carbène singulet.

Mots-clés : Silylène / sila-ylure / disilyne / silyne

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Chimie Moléculaire

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée

UMR CNRS 5069

118 Route de Narbonne

31062 TOULOUSE Cedex 9 - France